

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Инженерная школа неразрушающего контроля и безопасности
Направление подготовки 12.04.01 Приборостроение
Отделение контроля и диагностики

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы	
Изменение свойств ферритовых порошков при механической активации в планетарной мельнице типа АГО	

УДК 621.318.124-492.2:621.926.52.087

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
1БМ6А	Яруллина Анна Рафаэлевна		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ведущий научный сотрудник ПНИЛ ЭДиП	Лысенко Елена Николаевна	к.ф.-м.н.		

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОСГН	Данков Артем Георгиевич	к.и.н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОКД	Анищенко Юлия Владимировна	к.т.н.		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОКД	Вавилова Галина Васильевна	к.т.н.		

Томск – 2018 г.

Планируемые результаты обучения

Код результата	Результат обучения (выпускник должен быть готов)	Требование ФГОС ВПО, критериев и/или заинтересованных сторон
P1	Применять навыки эффективной индивидуальной и командной работы, включая руководство командой, работу по междисциплинарной тематике с учетом этики и корпоративных интересов, в том числе и на иностранном языке.	Требования ФГОС (ОК-3, ОПК- 1, ОПК-3, ПК-12, ПК-16, ПК-17, ПК-18, ПК-22),), СУОС ТПУ (УК-1, УК-3, УК-4, УК-5, УК-6), CDIO Syllabus (2.1, 2.3, 2.4, 2.5, 3.1, 3.2, 3.3, 4.1), Критерий 5 АИОР (п. 2.2, п. 2.3, п. 2.4, п. 2.5, п.2.6), согласованный с требованиями международных стандартов EURACE и FEANI, требования профессиональных стандартов (40.158. Специалист в области контрольно-измерительных приборов и автоматики, 40.108 Специалист по неразрушающему контролю, 19.026 Специалист по техническому контролю и диагностированию объектов и сооружений нефтегазового комплекса, 19.032 Специалист по диагностике газотранспортного оборудования, 40.008 Специалист по организации и управлению научно-исследовательскими и опытно-конструкторскими работами)
P2	Применять навыки управления разработкой и производством продукции на всех этапах ее жизненного цикла с учетом инновационных рисков коммерциализации проектов, в том числе в нестандартных ситуациях.	Требования ФГОС (ОК-1, ОК-2, ОК-3, ОПК-1, ПК-6, ПК -8, ПК-16, ПК-18, ПК-19, ПК-20), СУОС ТПУ (УК-2, УК-6), CDIO Syllabus (2.1, 2.4, 2.5, 3.2, 4.1, 4.2, 4.3, 4.6, 4.7, 4.8), Критерий 5 АИОР (п. 2.1, п. 2.3, п. 2.5, п.2.6), согласованный с требованиями международных стандартов EURACE и FEANI, требования профессиональных стандартов (40.158 Специалист в области контрольно-измерительных приборов и автоматики, 40.108 Специалист по неразрушающему контролю, 06.005 Инженер-радиоэлектроник, 29.006 Специалист по проектированию систем в корпусе, 40.011 Специалист по научно-исследовательским и опытно-конструкторским разработкам)
P3	Собирать, хранить, обрабатывать, использовать, представлять и защищать информацию при соблюдении требования информационной безопасности и корпоративной культуры.	Требования ФГОС (ОК-1, ПК-4, ПК-17, ПК-19), СУОС ТПУ (УК-5, УК-6), CDIO Syllabus (1.1, 2.2), Критерий 5 АИОР (п. 1.1, п. 1.6), согласованный с требованиями международных стандартов EURACE и FEANI, требования профессиональных стандартов (40.158 Специалист в области контрольно-измерительных приборов и автоматики,

Код результата	Результат обучения (выпускник должен быть готов)	Требование ФГОС ВПО, критериев и/или заинтересованных сторон
		40.108 Специалист по неразрушающему контролю, 19.026 Специалист по техническому контролю и диагностированию объектов и сооружений нефтегазового комплекса)
P4	Применять навыки планирования, подготовки, проведения теоретических и экспериментальных исследований, а также представления и интерпретации полученных результатов.	Требования ФГОС (ОПК-1, ОПК-2 , ПК-1, ПК-2 , ПК-15, ПК-17), СУОС ТПУ (УК-1), Критерий 5 АИОР (п.1.1, п.1.2, п.1.4), CDIO Syllabus (2.1, 2.2, 4.3), согласованный с требованиями международных стандартов EURACE и FEANI, требования профессиональных стандартов (40.158 Специалист в области контрольно-измерительных приборов и автоматики, 40.108 Специалист по неразрушающему контролю, 40.008 Специалист по организации и управлению научно-исследовательскими и опытно-конструкторскими работами)
P5	Разрабатывать нормативную, техническую и методическую документацию в области неразрушающего контроля и измерительной техники.	Требования ФГОС (ПК-3, ПК-9, ПК- 11, ПК-17), CDIO Syllabus (1.2, 4.4), Критерий 5 АИОР (п.1.3, п. 1.5), согласованный с требованиями международных стандартов EURACE и FEANI, требования профессиональных стандартов (40.158 Специалист в области контрольно-измерительных приборов и автоматики, 40.108 Специалист по неразрушающему контролю, 06.005 Инженер-радиоэлектроник)
P6	Быть готовым к комплексной профессиональной деятельности при разработке инновационных и эффективных методов и средств измерения и контроля.	Требования ФГОС (ПК-5, ПК-6, ПК-8, ПК-10, ПК-11, ПК-13, ПК-14, ПК-18, ПК-20, ПК-21, ПК-22), СУОС ТПУ (УК-1), CDIO Syllabus (1.2, 1.3, 2.3, 4.1, 4.4, 4.5), Критерий 5 АИОР (п. 1.2, п. 1.3, п. 1.4, п.1.5, п. 1.6), согласованный с требованиями международных стандартов EURACE и FEANI, требования профессиональных стандартов (40.158 Специалист в области контрольно-измерительных приборов и автоматики, 40.108 Специалист по неразрушающему контролю, 06.005 Инженер-радиоэлектроник, 40.010 Специалист по техническому контролю качества продукции, 40.011 Специалист по научно-исследовательским и опытно-конструкторским разработкам)

Код результата	Результат обучения (выпускник должен быть готов)	Требование ФГОС ВПО, критериев и/или заинтересованных сторон
Р7	Разрабатывать и внедрять энерго- и ресурсоэффективные технологические процессы производства приборных систем с использованием высокотехнологичных средств измерения и контроля.	Требования ФГОС (ПК-7, ПК-8, ПК-10. ПК-11, ПК-12, ПК-14, ПК-21), CDIO Syllabus (1.3, 4.1, 4.2, 4.5. 4.6), Критерий 5 АИОР (п. 1.2, п. 1.5), согласованный с требованиями международных стандартов EURACE и FEANI, требования профессиональных стандартов (19.026 Специалист по техническому контролю и диагностированию объектов и сооружений нефтегазового комплекса, 19.032 Специалист по диагностике газотранспортного оборудования)

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Инженерная школа неразрушающего контроля и диагностики

Направление подготовки 12.04.01 Приборостроение

Отделение контроля и диагностики

УТВЕРЖДАЮ:

Руководитель ООП

(Подпись)

(Дата)

Вавилова Г. В.
(Ф.И.О.)

ЗАДАНИЕ

на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

Магистерской диссертации

Студенту:

Группа 1БМ6А	ФИО Яруллиной Анне Рафаэлевне
-----------------	----------------------------------

Тема работы:

Изменение свойств ферритовых порошков при механической активации в планетарной мельнице типа АГО

Утверждена приказом директора (дата, номер)

30.11.2016, №10267/с

Срок сдачи студентом выполненной работы:

04.06.2018

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе	Смеси исходных реагентов литий-замещенных ферритов
Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов	Провести исследование влияния механической активации исходных реагентов в планетарной мельнице на структурные свойства и реакционную способность ферритовых порошков такими методами как лазерная дифракция, СЭМ, метод БЭТ, рентгенофазовый и термический анализ.
Перечень графического материала	Презентация в Microsoft Office PowerPoint 2010
Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы	
Раздел	Консультант
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	Данков Артем Георгиевич, доцент ОСГН
Социальная ответственность	Анищенко Юлия Владимировна, доцент ОКД
Иностранный язык	Демьяненко Наталия Владимировна, старший преподаватель ОИЯ
Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках: 3 Экспериментальные исследования; 3 Experimental studies; 3.2 Исследование микроструктуры методом сканирующей электронной микроскопии; 3.2 The study of microstructure by scanning electron microscopy; 3.3 Исследование среднего размера частиц порошка методом лазерной дифракцией и методом Брюнера, Эммета, Тейлера; 3.3 Investigation of the average particle size of the powder by laser diffraction and the Brunauer-Emmett-Teller method	

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	30.09.2018
---	-------------------

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ведущий научный сотрудник ПНИЛ ЭДиП	Лысенко Елена Николаевна	к. ф.-м. н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
1БМ6А	Яруллина Анна Рафаэлевна		

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА
«ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И
РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»**

Студенту:

Группа	ФИО
1БМ6А	Яруллиной Анне Рафаэлевне

Школа	ИШНКБ	Отделение школы	ОКД
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	Приборостроение

Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:

1. <i>Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих</i>	1. Стоимость ресурсов для исследования влияния механической активации прекурсоров на дисперсность ферритовых порошков.
2. <i>Нормы и нормативы расходования ресурсов</i>	2. Нормы и нормативы расходования ресурсов
3. <i>Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования</i>	3. Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. <i>Предпроектный анализ</i>	1. Составление карты сегментирования рынка 2. Анализ конкурентных технических решений 3. SWOT-анализ
2. <i>Планирование управления научно-исследовательского проекта</i>	2. Планирование научно-исследовательских работ: – структура работ в рамках научного исследования; – определение трудоемкости выполнения работ; – разработка графика проведения научного исследования; – бюджет научно-технического исследования (НТИ).

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):

1. План-график проведения НИ

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	05.03.2018
---	------------

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОСТН	Данков Артем Георгиевич	к.и.н.		05.03.2018

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
1БМ6А	Яруллина Анна Рафаэлевна		05.03.2018

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

Группа	ФИО
1БМ6А	Яруллиной Анне Рафаэлевне

Школа	ИШНКБ	Отделение школы	ОКД
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	Приборостроение

Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:

1. Характеристика объекта исследования	Объектом исследования при выполнении ВКР являются порошки исходных реагентов литий-замещенных ферритов. Рабочим местом при приготовлении, механической активации и прессования смесей является научная лаборатория.
--	---

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. Производственная безопасность 1.1. Анализ выявленных вредных факторов при разработке и эксплуатации проектируемого решения в следующей последовательности: 1.2. Анализ выявленных опасных факторов при разработке и эксплуатации проектируемого решения в следующей последовательности:	1.1. Вредными факторами при работе в лаборатории являются: — недостаточная освещенность; — повышенная или пониженная температура воздуха рабочей зоны; — повышенный уровень шума и вибраций; — повышенное содержание химических веществ, поступающих через органы дыхания. 1.2. Опасными факторами при работе в лаборатории являются: электрический ток, нагретая поверхность барабанов мельницы и движущиеся машины и механизмы.
2. Экологическая безопасность:	В ходе исследования образуется незначительное количество побочного продукта, который представляет собой остаток порошка на приспособлениях для его размешивания.
3. Безопасность в чрезвычайных ситуациях:	Возможны такие чрезвычайные ситуации, как пожары, ситуации природного характера. К мерам по предупреждению относятся: 1. Планирование защиты населения и территории от ЧС на уровне предприятия (организации); 2. Создание запасов средств индивидуальной защиты и поддержание их в готовности; 3. Выявление угроз пожара и оповещение персонала; 4. Подготовка работающих к действию в условиях ЧС; 5. Подготовка и поддержание в постоянной готовности сил и средств для ликвидации ЧС.
4. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности:	— Специальные (характерные для проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства; — Организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны.

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	06.03.2018
--	------------

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОКД	Анищенко Юлия Владимировна	к.т.н.		06.03.2018

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
1БМ6А	Яруллина Анна Рафаэлевна		06.03.2018

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Инженерная школа неразрушающего контроля и диагностики

Направление подготовки 12.04.01 Приборостроение

Уровень образования Магистратура

Отделение контроля и диагностики

Период выполнения _____ (осенний / весенний семестр 2016/2017 - 2017/2018 учебного года)

Форма представления работы:

Магистерская диссертация

(бакалаврская работа, дипломный проект/работа, магистерская диссертация)

**КАЛЕНДАРНЫЙ РЕЙТИНГ-ПЛАН
выполнения выпускной квалификационной работы**

Срок сдачи студентом выполненной работы:	04.06.2018
--	------------

Дата контроля	Название раздела (модуля) / вид работы (исследования)	Максимальный балл раздела (модуля)
20.11.2016	Подготовка образцов для исследования	5
25.03.2017	Составление обзора литературы	10
05.05.2017	Написание раздела по рентгенофазовому анализу	10
10.09.2017	Написание раздела по исследованию микроструктуры методом сканирующей электронной микроскопии	10
20.10.2017	Написание раздела по исследованию среднего размера частиц порошка методом лазерной дифракцией и методом Брюнера, Эммета, Тейлера	15
25.11.2017	Написание раздела по термическому анализу	15
30.03.2018	Написание раздела «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»	10
05.04.2018	Написание раздела «Социальная ответственность»	10
15.04.2018	Написание раздела на иностранном языке	5
23.04.2018	Написание раздела «Заключение»	5
25.05.2018	Предзащита магистерской диссертации	2.5
01.06.2018	Защита преддипломной практики	2.5
		100

Составил руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ведущий научный сотрудник ПНИЛ ЭДиП	Лысенко Елена Николаевна	к.ф.-м.н.		

СОГЛАСОВАНО:

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОКД	Вавилова Галина Васильевна	к.т.н.		

Реферат

Магистерская диссертация 141 с., 46 рис., 24 табл., 55 источников, 1 приложение.

Ключевые слова: лазерная дифракция, сканирующая электронная микроскопия, метод БЭТ, синхронный термический анализ, дилатометрический анализ, рентгенофазовый анализ, феррит, литий-замещенные ферриты, механическая активация.

Объектом исследования являются смеси исходных реагентов литий-замещенных ферритов.

Целью работы является исследование влияния механической активации исходных реагентов в планетарной мельнице на структурные свойства и реакционную способность ферритовых образцов.

Методология проведения исследования и аппаратура: измерение термогравиметрических (ТГ/ДТГ) и калориметрической кривой (ДСК) образцов проводилось на термическом анализаторе STA 449 C Jupiter (Netzsch, Германия), исследование микроструктуры – сканирующий электронный микроскоп TM-3000 (HITACHI, Япония), определение размеров частиц и распределение их по размерам – дифракционный анализатор размеров частиц SALD-7101 (SHIMADZU, Япония), измерение величины удельной поверхности образцов – БЭТ-анализатор удельной поверхности SORBI-M (ЗАО «МЕТА», Россия), измерение дилатометрических кривых – высокотемпературный дилатометр DIL 402 C (Netzsch, Германия), определение фазового состава – порошковый рентгеновский дифрактометр ARL X`TRA (Thermo Fisher Scientific, Швейцария).

В процессе исследования проводились: приготовление и механическая активация смесей исходных реагентов литий-замещенных ферритов, измерение удельной поверхности порошков с использованием программного обеспечения «SORBI-M», исследование микроструктуры частиц, измерение термогравиметрических и калориметрической кривой и их разложение с

использованием программного обеспечения «NETSCH ProteusAnalysis» и «PeakSeparation», определение размеров частиц и их распределений по размерам с использованием программного обеспечения «WingSALD II», измерение дилатометрических кривых с использованием программного обеспечения «NETSCH ProteusAnalysis», определение фазового состава порошков.

В результате исследования будет определено влияние механической активации в планетарной мельнице исходных реагентов на структурные свойства и реакционную способность литий-замещенных ферритов.

Определения, обозначения, сокращения, нормативные ссылки

В настоящей работе использованы ссылки на следующие стандарты:

1. ГОСТ 12.0.003-2015 Опасные и вредные производственные факторы. Классификация.
2. СН 2.2.4/2.1.8.562-96 Шум на рабочих местах, в помещениях жилых, общественных зданий и на территории жилой застройки.
3. ГОСТ 12.1.029-80 Средства и методы защиты от шума.
4. СН 2.2.4/2.1.8.566-96 Производственная вибрация, вибрация в помещениях жилых и общественных зданий.
5. ГОСТ Р 12.1.019-2009 Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты.
6. СанПиН 2.2.4.3359-16 Санитарно-эпидемиологические требования к физическим факторам на рабочих местах.
7. ГОСТ IEC 61140-2012 Защита от поражения электрическим током. Общие положения безопасности установок и оборудования.
8. ГОСТ 12.4.217-2001 Средства индивидуальной защиты от радиоактивных веществ и ионизирующих излучений. Требования и методы испытаний.
9. ГОСТ Р 8.777-2011 Дисперсный состав аэрозолей и взвесей. Определение размеров частиц по дифракции лазерного излучения.
10. ГОСТ IEC 60825-4-2014 Безопасность лазерной аппаратуры. Часть 4. Средства защиты от лазерного излучения.
11. ГОСТ 12.1.040-83 Лазерная безопасность. Общие положения.
12. СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы.
13. СП 52.13330.2016 Естественное и искусственное освещение.
14. ГОСТ 12.1.005-88 Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны.

15. СанПиН 2.2.4.548-96 Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений.

16. ГОСТ 12.1.007-76 Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.

17. ГОСТ 12.1.005-88 Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны.

18. ГН 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования.

19. ГН 2.1.7.2041-06 Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве.

20. 69-ФЗ О пожарной безопасности.

21. 302Н Об утверждении перечней вредных и (или) опасных производственных факторов и работ, при выполнении которых проводятся предварительные и периодические медицинские осмотры (обследования), и Порядка проведения предварительных и периодических медицинских осмотров (обследований) работников, занятых на тяжелых работах и на работах с вредными и (или) опасными условиями труда.

22. НК РФ Налоговый кодекс Российской Федерации.

В данной работе применены следующие термины с соответствующими определениями:

ферриты: Химические соединения оксида железа Fe_2O_3 с оксидами других металлов.

ферриты-шпинели: Ферриты, которые имеют такую же структуру, как и минерал шпинели с общей формулой $MeFe_2O_4$, где $Me - Ni^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Mg^{2+}, Li^{1+}, Cu^{2+}$.

механическая активация: Изменение энергетического состояния, физического строения и химических свойств материалов под действием механических сил при тонком измельчении.

метод Брюнера, Эммета и Теллера: Один из методов определения удельной поверхности, относящийся к молекулярным теориям, которые рассматривают формирование адсорбированного слоя.

сканирующая электронная микроскопия: Метод представляет собой исследование поверхности образца тонко сфокусированным пучком электронов, который называется электронным зондом.

лазерная дифракция: Метод определения размеров частиц, который основан на том, что регистрируются интенсивности рассеянного света от этих частиц.

термогравиметрический анализ: Метод исследования и анализа, который основан на регистрации изменения массы образца в зависимости от его температуры в условиях программированного изменения температуры среды.

дифференциальная сканирующая калориметрия: Метод исследования, основанный на регистрации разности теплового потока измеряемого образца и эталона – термически стабильного материала в условиях программированного изменения температуры среды.

дилатометрический анализ: Метод исследования, основанный на изменении линейных размеров образца исследования в зависимости от внешних условий, которые вызывают фазовые превращения в образце исследования. Такими условиями являются температура, давление окружающей атмосферы и механическое воздействие.

рентгенофазовый анализ: Метод определения фазового состава смеси и процентного содержания этих фаз, основанный на явлении дифракции рентгеновских лучей на кристаллической решетке фаз.

В данной работе использованы следующие сокращения:

РФА – рентгенофазовый анализ;

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия;

БЭТ – метод Брюнера, Эммета и Теллера;

ТГА – термогравиметрический анализ;

ТГ – термогравиметрия;

ДТГ – дифференциальная термогравиметрия;

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия;

ДТА – дифференциально-термический анализ;

СТА – синхронный термический анализ;

МА – механическая активация;

НТИ – научно-техническое исследование.

Оглавление

Введение	18
1 Обзор литературы	20
1.1 Ферриты	20
1.2 Механическая активация	22
1.3 Лазерная дифракция	28
1.4 Сканирующая электронная микроскопия	29
1.5 Метод Брюнера, Эммета и Теллера	32
1.6 Термический анализ	34
1.6.1 Термогравиметрический анализ	35
1.6.2 Дифференциальная сканирующая калориметрия	35
1.6.3 Синхронный термический анализ	36
1.6.4 Дилатометрический анализ	36
1.7 Рентгенофазовый анализ	37
2 Объект и методы исследования	40
2.1 Объект исследования	40
2.2 Методы исследования	43
3 Экспериментальные исследования	56
3.1 Рентгенофазовый анализ	56
3.2 Исследование микроструктуры методом сканирующей электронной микроскопии	58
3.3 Исследование среднего размера частиц порошка методом лазерной дифракцией и методом Брюнера, Эммета, Тейлера	65
3.4 Термический анализ	73
4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	79
4.1 Предпроектный анализ	79
4.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования	79
4.1.2 Анализ конкурентных технических решений	79
4.1.3 SWOT-анализ	81

4.2 Планирование управления научно-исследовательского проекта	85
4.2.1 Структура работ в рамках научного исследования	85
4.2.2 Определение трудоемкости выполнения работ	86
4.2.3 Разработка графика проведения научного исследования	87
4.2.4 Бюджет научно-технического исследования	90
5 Социальная ответственность	99
5.1 Производственная безопасность	99
5.1.1 Анализ выявленных вредных факторов, возникающих при приготовлении смеси исходных реагентов литий-замещенных ферритов	102
5.1.2 Анализ выявленных опасных факторов возникающих при приготовлении смеси исходных реагентов литий-замещенных ферритов	108
5.2 Экологическая безопасность	109
5.3 Безопасность в чрезвычайных ситуациях	110
5.4 Правовые и организационные мероприятия обеспечения безопасности.	112
5.4.1 Специальные (характерные для рабочей зоны исследователя) правовые нормы трудового законодательства	112
5.4.2 Организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны исследователя	112
Заключение	114
Список публикаций студента	117
Список использованных источников	118
Приложение А	125

Введение

Поскольку ферриты обладают таким уникальным сочетанием свойств, как высокая намагниченность и полупроводниковые или диэлектрические свойства, то их использование в радиоэлектронике как материала для различных сердечников и СВЧ-устройств непрерывно растет [1; 2].

В особенности для СВЧ-устройств важнейшим материалом на всем историческом этапе их производства являются литиевые ферриты, обладающие шпинельной структурой, ввиду того что для таких ферритов свойственны высокие значения температуры Кюри, низкие СВЧ-потери и высокие значения коэффициента прямоугольности петли гистерезиса, благодаря малой магнитострикции [2; 3].

Для того чтобы улучшить электромагнитные параметры таких ферритов применяют легирование литиевых ферритов ионами цинка, титана, меди, кальция, натрия и прочими [4, с. 105]. Например, легирование цинком способствует увеличению значения намагниченности насыщения, а легирование ионами титана позволяет использовать такие ферриты для изготовления СВЧ-устройств для работы в миллиметровом диапазоне, что связано с тем, что такие ферриты обладают пониженным значением намагниченности насыщения в миллиметровом диапазоне [2].

Выбор ферритового материала для СВЧ-устройств является важнейшим этапом, поскольку необходимо подобрать не только феррит отвечающим нужным электромагнитным параметрам, но и с подходящими структурными свойствами, что в первую очередь подразумевает под собой достаточную однородность порошкообразного ферритового сырья [3]. Связано это с тем, что на свойства конечного устройства оказывают влияние не только электромагнитные параметры феррита, но и его структура. Для того чтобы достичь необходимой структуры применяют дополнительные технологические операции. Одной из таких операций является механическая активация, которая обширно используется в связи с ее относительной простотой и доступностью.

После проведения механоактивации необходимо тщательно проконтролировать ее влияние на структурные свойства и реакционную способность ферритовой смеси.

Из всего вышеизложенного следует то, что данная магистерская диссертация является актуальной как в научном, так и в прикладном характере, поскольку в ней устанавливаются основные закономерности изменения структурных свойств и реакционной способности ферритовых порошковых реагентов в результате механического воздействия измельчением в планетарной мельнице.

Целью данной магистерской диссертации является исследование влияния механической активации исходных реагентов в планетарной мельнице на структурные свойства и реакционную способность ферритовых образцов.

Задачами данной магистерской диссертации являются анализ фазового состава, исследование микроструктуры, определение среднего размера частиц, а также оценка реакционной способности.

В данной магистерской диссертации при анализе влияния механической активации на структурные свойства и реакционную способность смесей исходных реагентов литий-замещенных ферритов были использованы такие методы как рентгенофазовый и термический анализ, сканирующая электронная микроскопия, лазерная дифракция, метод Брюнера, Эммета и Теллера.

Объектом диссертационных исследований являются смеси исходных реагентов литий-цинкового и литий-титанового феррита.

Предметом диссертационных исследований является влияние механической активации на свойства ферритовых порошков.

Апробация работы заключалась в обсуждении основных положений магистерской диссертации на отчетах по НИРМ в 2016-2017 годах, отчете по преддипломной практике, а также конференциях, представленных в списке публикаций студента (№1-4).

1 Обзор литературы

1.1 Ферриты

Ферриты представляют собой химические соединения оксида железа Fe_2O_3 с оксидами других металлов [5, с. 136]. Ферриты широко применяются в качестве магнитных материалов в радиотехнике, радиоэлектронике, вычислительной технике, так как в основном они сочетают в себе высокую намагниченность и полупроводниковые или диэлектрические свойства [6].

В основном, ферриты – это керамические материалы, темно-серые или черные по внешнему виду, а также очень твердые и хрупкие по структуре. Слово «феррит» происходит от латинского «ferrum» – железо. Ферриты в порошковых или тонкопленочных формах могут быть получены высокотемпературным методом твердофазного синтеза, золь-гель-методом, соосаждением, импульсным лазерным осаждением, высокоэнергетическим шаровым измельчением и гидротермальной техникой [7].

Ферриты состоят из анионов кислорода O^{2-} , образующих остов их кристаллической решетки, катионов железа Fe^{3+} , которые располагаются в промежутках между ионами кислорода и имеют меньший радиус, чем анионы кислорода O^{2-} , а также из катионов Me^{k+} металлов, которые могут иметь радиусы различной величины и разные валентности k . Формирование определенной кристаллической решетки и упорядоченное расположение в ней катионов обусловлено тем, что между катионами и анионами существует кулоновское (электростатическое) взаимодействие. В результате упорядоченного расположения катионов Fe^{3+} и Me^{k+} ферриты обладают ферромагнетизмом и для них характерны достаточно высокие значения намагниченности и точек Кюри. Различают несколько видов ферритов, такие как ферриты-шпинели, ферриты-гранаты, ортоферриты и гексаферриты.

Ферриты-шпинели имеют такую же структуру, как и минерал шпинели $MgAl_2O_4$ с общей формулой $MeFe_2O_4$, где Me – Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Li^{1+} , Cu^{2+} . Элементарная ячейка феррит-шпинели представляет собой куб,

образуемый 8 молекулами $MeFe_2O_3$ и состоящий из 32 анионов O^{2-} между которыми имеется 64 тетраэдрических (A) и 32 октаэдрических (B) промежутков, частично заселенных катионами Fe^{3+} и Me^{2+} (рис. 1). В зависимости от того, какие ионы и в каком порядке занимают промежутки A и B, различают прямые шпинели (немагнитные) и обращенные шпинели (ферритмагнитные). В обращенных шпинелях половина ионов Fe^{3+} находится в тетраэдрических промежутках, а в октаэдрических промежутках – вторая половина ионов Fe^{3+} и ионы Me^{2+} . При этом намагниченность M_A октаэдрической подрешетки больше тетраэдрической M_B , что приводит к возникновению ферритмагнетизма.

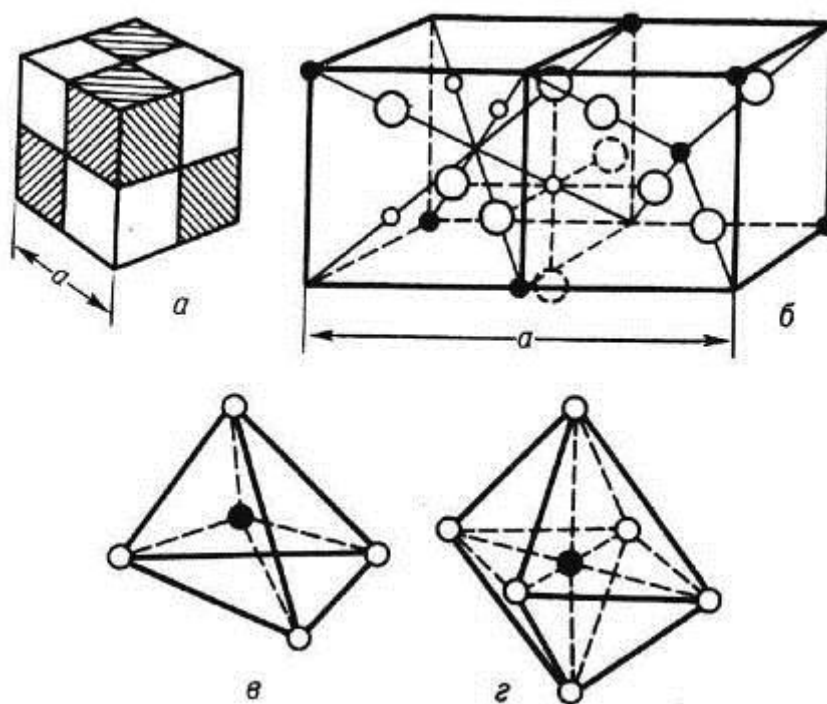


Рисунок 1 – Кристаллическая структура ферритов-шпинелей:

а – схематическое изображение элементарной ячейки шпинельной структуры, разделенной на 8 равных частей – октантов); б – расположение ионов в смежных октантах ячейки (заштрихованном и белом), белые кружки – ионы O^{2-} , черные – ионы металла в октаэдрических и тетраэдрических промежутках; в – ион металла в тетраэдрическом промежутке; г – ион металла в октаэдрическом промежутке [6]

1.2 Механическая активация

Суть механической активации или же иначе активации измельчением состоит в изменении реакционной способности твердых веществ под действием механических сил.

Общеизвестным фактом является то, что вещества в тонкодисперсном состоянии обладают весьма необычными свойствами, такими как высокая химическая активность, плавление при пониженных температурах, качество и прочность спек. Иногда изменение свойств измельченных веществ настолько разительны, что в справочниках приводят термодинамические параметры веществ после их измельчения.

Таким же известным фактом является и то, что вещества под действием механических сил изменяют свой состав и строение.

Из вышеперечисленного можно сделать вывод, что чисто физические процессы трения и измельчения с приложением механических сил являются причиной химических реакций или изменения реакционной способности твердых веществ.

Вильгельм Освальд в 1887 году выделил особый класс химических процессов, вызванных приложением механических сил, а также ввел в научную литературу термин «механохимия». В этом термине весьма емко отображена причинно-следственная связь химической реакции от механического способа ее возникновения.

Разнообразные физические явления, сопутствующие удару и трению в итоге превращаются в химические явления. Самыми основными способами механического воздействия на твердые тела при измельчении являются удар и трение, которые вызывают такие физические явления как

- излучение электромагнитных волн в широком диапазоне;
- выработка тепла, разогревающего измельчаемый материал;
- стимуляция эмиссии электронов и создание разности потенциалов;

- нарушение сплошности материала, способствующее увеличению свободной поверхности вещества;

- образование упругих и пластических деформаций;

- искажение кристаллической решетки, способствующее возникновению точечных дефектов и линейных дислокаций.

- разрыв химических связей вещества, возникающий в связи с нарушением сплошности порошка;

- образование частиц соизмеримых с параметрами кристаллической решетки при сверхтонком измельчении, что влечет за собой изменение кристаллической решетки.

- изменения структуры или химического состава вещества при сверхтонком измельчении, связанные с изменением размера частиц до размера сравнимого с параметрами кристаллической решетки [8, с. 4-14; 9, с. 803-805].

Поскольку механические воздействия на твердые тела, возникающие при ударе и трении, вызывают ряд изменений химического характера, то анализируя механическое воздействие на измельчаемый порошок можно отметить то, что механохимические реакции:

- протекают благодаря электромагнитным волнам, появляющимся при ударе или трении;

- формируются в связи с выделяющимся теплом при ударе и трении;

- возникают вследствие потока электронов, излучаемых измельчаемым материалом;

- нарастают в результате увеличения свободной поверхности материала, подвергнутого измельчению;

- возникают как следствие деформации вещества;

- формируются в результате искажений и дефектов кристаллической решетки;

- возникают по причине нарушения сплошности материала при измельчении;

– формируются в связи с изменением дисперсности частиц, что влечет к тому, что исходное вещество в процессе измельчения трансформируется [8, с. 4-14].

При исследованиях пришли к выводу, что физические и химические явления, возникающие при механическом воздействии, обладают волновой природой. Поскольку разрушения, возникающие при слабых повторяющихся импульсах механических сил, представляют собой сложение совпадающих по фазе волн сжатия-растяжения, которые возникают при ударах и трении. Из вышеизложенного следует

– разрушение может инициироваться самыми малыми импульсами, которые могут не достигать предела упругости, но идти непрерывно друг за другом;

– разрушение может осуществиться в любой точке независимо от места приложения механических воздействий. Наибольшая вероятность этого явления последует по границам однородности вещества или по границам отражения и преломления волн;

– отклонения от статистических законов при разрушении твердых тел играют важную роль [9, с. 803-805].

Основные понятия о внутренней сущности механохимических превращений веществ при тонком измельчении опираются на явление активации твердых реагентов механическими силами, то есть механоактивации. Понятие «механоактивация» ввел Адольф Смекал и дал ему следующее определение «процесс усиления реакционной способности вещества, в котором активированное вещество остается неизменным» [8, с. 4-14].

Механическая активация представляет собой изменение энергетического состояния, физического строения и химических свойств вещества под действием механических сил при диспергировании. Именно изменение энергетического состояния позволяет количественно оценить механоактивации. Механическая активация численно равна изменению свободной энергии системы под действием механических сил [9, с. 803-805].

Главным положением механической активации является то, что она возможна без измельчения, но не может быть измельчения без механической активации. Отсюда следует, то, что любое измельчение является механоактивацией, поскольку под действием внешних сил увеличивается запасенная энергия измельчаемого вещества, даже если это происходит только за счет увеличения поверхностной энергии, а также то, что любой измельчающий аппарат является механоактиватором. При этом следует отметить то, что активаторы разделяют на две группы:

- активаторы, осуществляющие увеличение внутренней энергии частиц, связанное с формированием деформаций и искажений кристаллической решетки, которые происходят без измельчения;

- активаторы, позволяющие увеличить свободную энергию практически полностью за счет накопления поверхностной энергии [9, с. 803-805]

Основное применение измельчения, то есть механоактивации заключается в снижении технологических параметров режимов обработки дисперсного материала или же в ускорении технологических процессов. Также механоактивация может быть основой для совершенно новых технологических процессов.

Технологии активации измельчением различных композиционных смесей является важным направлением в разнообразных отраслях промышленности [8, с. 4-14].

Для того чтобы подтвердить утверждение о влиянии механической активации на свойства ферритовых порошков в таблице 1 приведено несколько исследований иностранных авторов по данной тематике.

Таблица 1 – Данные о влиянии механической активации исходных реагентов на свойства ферритов

Наименование	Оборудование	Режим	Главные результаты	Прим.
$Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O$	Pulverisette 6	$t = 3$ ч; $t = 6$ ч; $t = 9$ ч. 600 об/мин	<p>1) Измельчение способствует деформации, смещающей атомы из их среднего положения, приводя к эффекту «диффузного температурного рассеяния».</p> <p>2) Появление и эволюция плоскости (4 2 0) для измельченных образцов, а также увеличение среднего процентного расхождения между наблюдаемыми и рассчитанными значениями коэффициента интенсивности с увеличением времени измельчения, которые обусловлены предпочтительной ориентацией зерен.</p> <p>3) Заполняемость ионов Zn^{2+} на В-участках для всех образцов составляет около 50-60%, что подтверждается расчетами интенсивности рентгеновского излучения, в основном, за счет использования модифицированной методики синтеза.</p> <p>4) Максимальное напряжение и деформация наблюдались для 6-часового измельченного образца, после чего они выравниваются, а такие параметры, как постоянная решетки, размер зерна, площадь поверхности и поверхностная энергия, сильно зависят от измельчения.</p>	[10]

Продолжение таблицы 1

Наименование	Оборудование	Режим	Главные результаты	Прим.
$ZnFe_2O_4$	1 Низкоэнерг. магнитная мельница 2 Высокоэнерг. 8000М шаровая мельница	1 $t = 120$ с; 2 $t = 12$ ч.	Порошок был измельчен в низкоэнергетическом режиме и высокоэнергетическом режиме, что привело к порошку с размером частиц до 18 нм и 8 нм. Установлено, что инверсионный параметр постоянно увеличивается с уменьшением размеров частиц, отражая постепенное превращение из нормальной шпинели исходного материала в увеличенную долю ионов Fe на тетраэдрических участках. Магнитное сверхтонкое расщепление наблюдается при $t_{комн.}$ для частиц ≤ 10 нм, что согласуется с возникновением $(Fe^{3+})-O^{2-}-[Fe^{3+}]$ взаимодействий в наноструктурном $ZnFe_2O_4$.	[11]
$Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ система 1: $MnO/ZnO/Fe_2O_3$ система 2: $MnO_2/Zn/Fe_2O_3$	Высокоэнерг. планетарная шаровой мельница	$t = 2$ ч; $t = 5$ ч; $t = 20$ ч; $t = 40$ ч. 600 об/мин	Феррит был сформирован после 20 ч (с. 1) и 5 ч (с. 2) измельчения с некоторым остаточным Fe_2O_3 . При увеличении t измельчения средний размер кристаллитов уменьшался, а деформация решетки увеличивалась для обеих систем. Размеры кристаллитов были меньше в с. 2. Определили, что средние размеры частиц 46 нм (с. 1) 33 нм (с. 2) после 40 сек измельчения. Насыщенность намагниченности образцов после 40 ч помола 4 (с. 1) и 7 (с. 2) эме/г.	[12]

1.3 Лазерная дифракция

Метод лазерной дифракции, который представляет собой метод определения распределения частиц по размерам, основан на регистрации интенсивности рассеянного света при прохождении лазерного луча через частицы [13]. Обычно данный метод позволяет измерять частицы в диапазоне от 0.1 мкм до 3.0 мм.

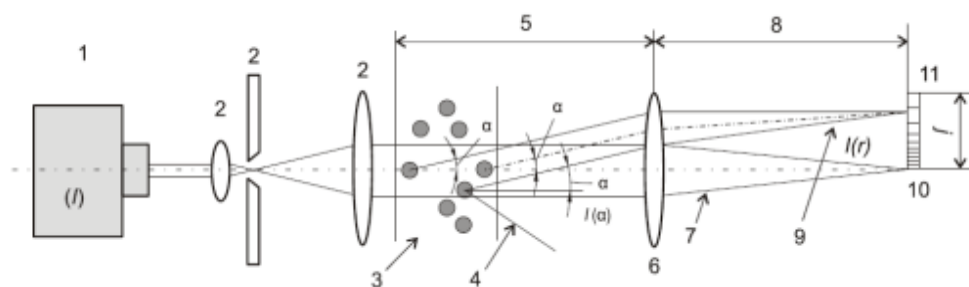


Рисунок 2 – Схема анализатора для определения размера частиц методом лазерной дифракции: 1 – источник лазерного излучения, 2 – модуль обработки лазерного излучения, 3 – частицы, 4 – рассеянный свет, 5 – рабочее расстояние линзы, 6 – линза Фурье, 7 – прямой луч, 8 – фокусное расстояние линзы, 9 – рассеянный луч, 10 – детектор затемнения, 11 – многоэлементный детектор [14]

Анализатор для определения размеров частиц методом лазерной дифракции состоит из лазера, представляющего собой источник когерентного излучения с постоянной длиной волны, детектора и устройства подачи частиц образца в измерительную зону. В роли детектора выступает многоэлементная кремниевая фотодиодная матрица, а в роли лазера – газовый *He-Ne* лазер [13].

Образец в виде сыпучего порошка, преобразованный в аэрозоль при помощи струи сжатого газа, проходит через луч лазера, после чего собирается, попадая в вакуумный блок.

Принцип метода основан на том, что свет, рассеянный от частиц на различных углах, измеряется многоэлементным детектором. Численные значения регистрируются для последующего анализа. В дальнейшем эти

значения математически преобразуются с помощью оптической модели в доли от общего объема отдельных размерных классов, формируя, таким образом, объемное распределение частиц по размеру [14].

Угловая зависимость рассеянного света определяется размером частиц: крупные частицы преимущественно рассеивают свет под малыми углами к лазерному лучу, тогда как мелкие частицы под большими углами, поскольку угол рассеяния обратно пропорционален размеру частицы [15].

Формирование распределения частиц по размерам по данным угловой зависимости рассеянного света производится с помощью оптической модели заложенной в ПО анализатора: полной теории Ми или приближения Фраунгофера.

Теория Ми требует знаний оптических свойств образца, а приближение Фраунгофера, которое представляет собой частный случай теории Ми, их не требует. Используя приближение Фраунгофера можно получить точные результаты исследования для частиц с размером значительно большим, чем длина волны используемого света, а также для светонепроницаемых частиц. Поэтому использование приближения Фраунгофера не позволительно для образцов, в которых есть частицы с размером менее 50 мкм, а также относительно прозрачные частицы. В таком случае для образцов с широким диапазоном частиц корректно использовать только полную теорию Ми [13].

Метод лазерной дифракции обладает следующими преимуществами: отсутствие калибровки, быстрота измерений и получения результатов, высокая надежность и повторяемость результатов. Но при этом следует учитывать, что при проведении исследований не стоит забывать о том, что метод лазерной дифракции не позволяет отличить частицы от агломератов.

1.4 Сканирующая электронная микроскопия

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) основана на том, исследование поверхности образца происходит путем облучения ее тонко

сфокусированным пучком электронов (электронным зондом с диаметром до 5-10 нм).

Принцип действия такого метода базируется на том, что электронный пучок, совершая возвратно-поступательное движение по линии, развертывается в совокупность близко расположенных параллельных линий (растр), вдоль которых пучок электронов обегает выбранный для исследования участок поверхности.

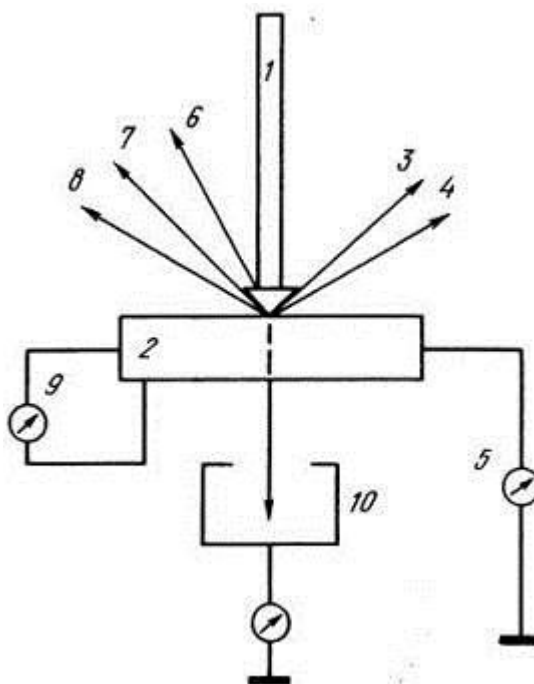


Рисунок 3 – Эффекты, возникающие при взаимодействии пучка электронов с веществом: 1 – электронный пучок, 2 – образец, 3 – отраженные электроны, 4 – вторичные электроны, 5 – ток поглощенных электронов, 6 – катодоллюминесценция, 7 – рентгеновское излучение, 8 – Оже-электроны, 9 – наведенный ток, 10 – прошедшие электроны [16]

При облучении объекта исследования каждая точка облученной поверхности взаимодействует с пучком 1. Результатом такого облучения является ряд вторичных эффектов, при помощи которых можно получить такую информацию об образце исследования как рельеф поверхности, химический состав и т.д. Изображение поверхности формируется на экране электронно-лучевой трубки и зависит от ее яркости, а та в свою очередь

регулируется принятыми и усиленными специальными датчиками электронами, которые испускает поверхность образца при облучении. За яркость в каждой точке экрана отвечает интенсивность сигнала из соответствующей точки образца. Поскольку интенсивность сигналов непостоянна и меняется при сканировании электронным пучком поверхности образца, это позволяет обеспечить контраст в изображении разных участков поверхности на экране электронно-лучевой трубки.

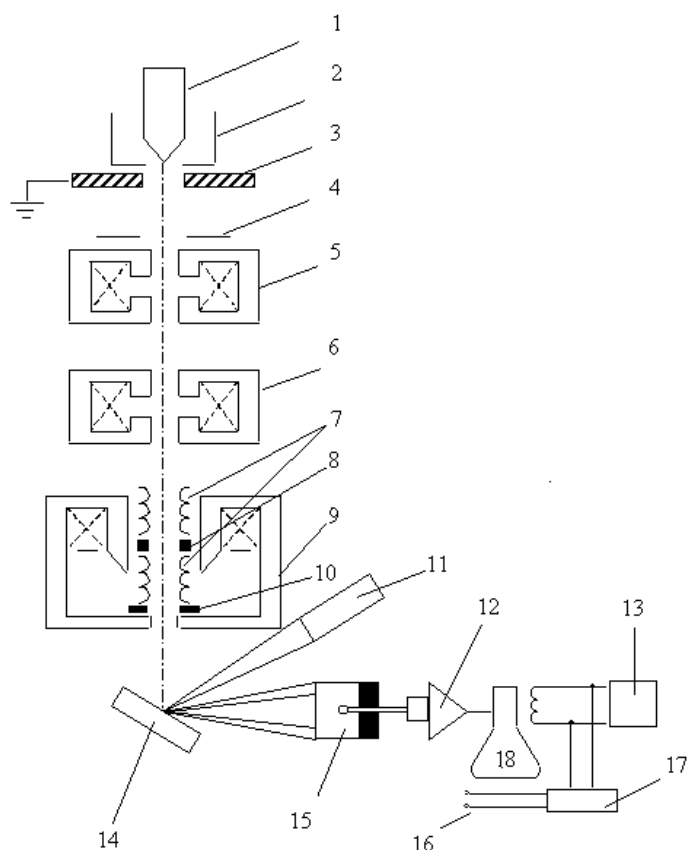


Рисунок 4 – Принципиальная схема сканирующего электронного микроскопа: 1 – катод, 2 – фокусирующий электрод, 3 – анод, 4 – ограничивающая диафрагма, 5 – первая конденсорная линза, 6 – вторая конденсорная линза, 7 – отклоняющие катушки, 8 – конечная (объективная) линза, 9 – стигматор, 10 – диафрагма (ограничивает размер пучка), 11 – детектор рентгеновского излучения; 12 – усилитель фотоумножителя, 13 – генераторы развертки, 14 – образец, 15 – детектор вторичных электронов, 16 – контакты к отклоняющим катушкам, 17 – управление увеличением, 18 – электронно-лучевая трубка

На рисунке 4 представлена принципиальная схема сканирующего электронного микроскопа, которая состоит из двух основных систем. Первая система – электрооптическая 1-10 отвечает за формирование электронного зонда, а также производит сканирование поверхности образца этим зондом; вторая система 11-18 ответственна за формирование изображения.

Главным достоинством данного микроскопа является его высокая разрешающая способность, связанная с тем, что изображение микроструктуры формируется с помощью вторичных электронов, у которых зона выхода ограничена малой областью вокруг места падения зонда. Также преимуществом такого микроскопа является его резкость в сочетании с наглядностью изображения.

Пробоподготовка для такого микроструктурного анализа не является труднодостижимой задачей. Главное требование для пробы заключается в том, что она должна удовлетворять размерам камеры микроскопа [17; 18].

1.5 Метод Брюнера, Эммета и Теллера

Теория полимолекулярной адсорбции Брунауэра, Эмметта и Теллера (1935-1940 гг.) является одним из методов определения удельной поверхности и относится к молекулярным теориям, которые рассматривают формирование адсорбированного слоя [19].

Адсорбция (от латинской приставки «ad» – над и слова «sorbsco» – поглощение) является концентрацией вещества из объема смежных фаз на поверхности раздела этих фаз. Адсорбция – это самопроизвольный процесс с выделением тепла [20, с. 5].

В основе теории БЭТ лежат следующие положения:

1. Отсутствие взаимодействия молекул между собой в адсорбционных слоях.
2. Однородная поверхность.
3. Непоследовательное заполнение слоев молекулами адсорбата.

4. Первый слой адсорбата образуется в результате действия физических сил, то есть происходит взаимодействие адсорбат-адсорбент, при этом теплота адсорбции равна q_1 , последующие же слои возникают в результате конденсации в связи с тем, что происходит взаимодействие адсорбат-адсорбат и теплота адсорбции в таких слоях равна теплоте конденсации λ .

5. Молекулы, начиная со второго слоя, ведут себя как молекулы жидкости [21, с. 215].

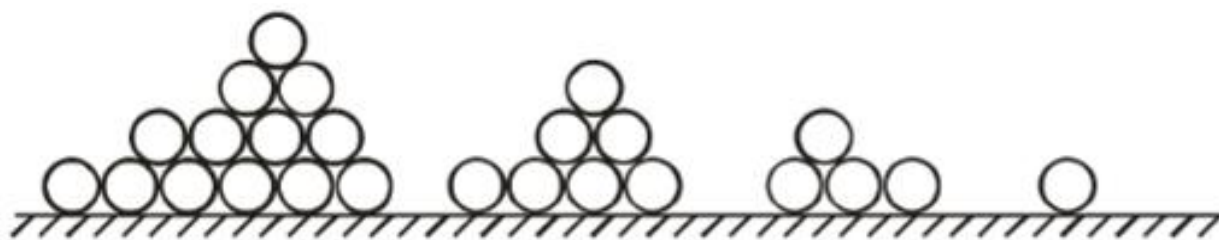


Рисунок 5 – Образование адсорбционных слоев по теории БЭТ [22, с. 45]

Теория БЭТ основана на таком утверждении, что те же силы, которые производят конденсацию паров, ответственны за энергию связи полимолекулярной адсорбции [23].

Основное уравнение БЭТ, представленное ниже, получено как сумма уравнений адсорбционного равновесия для каждого слоя:

$$V = \frac{V_m C p}{(p_s - p) [1 + (C - 1) \frac{p}{p_s}]}, \quad (1)$$

где V_m – объем газа адсорбата, соответствующий образованию монослоя (удельная емкость монослоя);

C – константа, равная $e^{(q_1 - \lambda)/RT}$;

p – парциальное давление газа адсорбата;

p_s – давление насыщенного газа адсорбата;

q_1 – теплота адсорбции первого адсорбционного слоя;

λ – теплота перехода газ-жидкость;

R – универсальная газовая постоянная;

T – абсолютная температура.

Выражение (1) можно представить в следующей линейной форме:

$$\frac{p/p_s}{V(1-p/p_s)} = \frac{1}{V_m C} + \left(\frac{C-1}{V_m C}\right) \frac{p}{p_s} \quad (2)$$

Метод БЭТ является универсальным, но при этом следует отметить, что для исследования порошков с небольшой (менее 1 м²/г) удельной поверхностью необходимы навески с достаточно большой суммарной поверхностью, то есть необходимо использовать навески большего объема. Связано это с тем, что точность измерения значительно снизится из-за высокого (1 атм.) давления насыщенного азота при температуре измерения и малого количества адсорбируемого газа. Для того чтобы пренебречь таким недостатком используют адсорбаты с низким давлением насыщения при температуре измерения.

Еще одним значительным недостатком является то, что для каждого измерения требуется достаточно продолжительное количество времени, что является следствием создания равновесных условий.

Определение удельной поверхности методом БЭТ основано на нахождении количества вещества, адсорбирующегося на поверхности твердого тела в условиях образования монослойного покрытия. В качестве адсорбата обычно используют инертные газы, которые не вступают в химическое взаимодействие с поверхностью твердых частиц.

Метод БЭТ очень чувствителен к химическому составу веществ, адсорбированных на поверхности частиц порошков, что следует учитывать при сравнении результатов, полученных различными исследователями на разных образцах порошков [19].

1.6 Термический анализ

Термический анализ представляет собой группу методов исследования, в основе которых лежит анализ одной или нескольких физических характеристик образца в зависимости от времени при изменении его температуры в определенной атмосфере [24]. В термический анализ входят следующие методы: дифференциально-термический анализ (ДТА), измеряемое

свойство которого является разность температур между образцом и эталоном; дифференциальная термогравиметрия (ДТГ) – первая производная от изменения массы; дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК) – теплота, подводимая к образцу; термогравиметрический анализ (ТГА) – масса; дилатометрический анализ – линейные размеры [25].

1.6.1 Термогравиметрический анализ

Термогравиметрический анализ основан на регистрации изменения массы образца в зависимости от его температуры в условиях программированного изменения температуры среды.

Термогравиметрические анализаторы состоят из термовесов, которые следят за изменением массы; печи, где располагается образец исследования; термодатчики, то есть температурного датчика, который регистрирует температуру и программного регулятора температуры.

Существует два способа исследования при помощи ТГА: изотермический и линейный при постоянной скорости нагрева. Результатами таких исследований являются кривая зависимости массы образца от температуры или времени, которая называется термогравиметрической (ТГ) кривой или кривая зависимости массы образца от скорости ее изменения – дифференциальная термогравиметрическая (ДТГ) кривая [26].

1.6.2 Дифференциальная сканирующая калориметрия

Метод дифференциальной сканирующей калориметрии основан на регистрации разности теплового потока измеряемого образца и эталона – термически стабильного материала.

Принцип действия метода ДСК заключается в том, что если при нагреве или охлаждении возникает какое-либо фазовое превращение первого рода в исследуемом образце, то при этом возникает выделение или поглощение теплоты, которое влияет на то, что температура образца начинает меняться быстрее или медленнее температуры эталона, при этом на кривой зависимости

тепловых потоков от времени или температуры можно отметить характерные аномалии (рис. 6) [26].

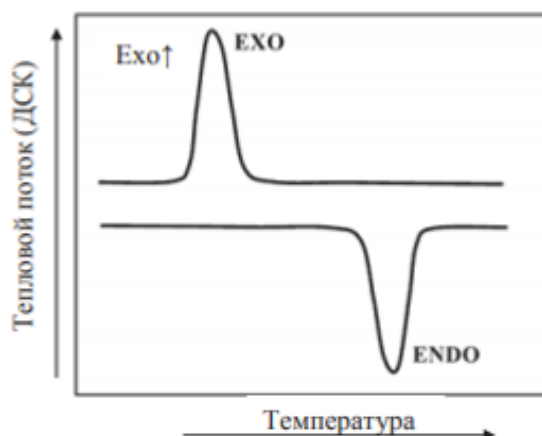


Рисунок 6 – Эндотермический (поглощение теплоты) и экзотермический (выделение теплоты) пики на ДСК-кривой [27]

1.6.3 Синхронный термический анализ

Синхронный термический анализ (СТА) представляет собой одновременное использование в процессе измерения метода термогравиметрии (ТГ) в совокупности с дифференциальным термическим анализом (ДТА) или дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК).

Основное преимущество метода СТА заключается в том, что изменение массы – метод ТГА и тепловые эффекты – методы ДСК, ДТА измеряются за одно измерение в одной и той же системе [26]

1.6.4 Дилатометрический анализ

Дилатометрический анализ основан на регистрации изменения длины исследуемого образца при линейном изменении температуры или же при изотермической выдержке. Дилатометрию применяют для изучения кинетики, оптимизации процессов отжига, а также для спекания с контролируемой скоростью. В результате такого анализа получают дилатометрическую кривую, по которой можно определить линейное термическое и объемное расширение; коэффициент термического расширения; температуру спекания, стадий сжатия,

стеклования и размягчения; изменение плотности и влияние примесей на свойства исследуемого образца [24].

Дилатометры основаны на регистрации малых и сверхмалых смещений, которые вызваны изменением линейных размеров исследуемого образца относительно дилатометра. Из этого следует, что для дилатометров возможны любые методы измерения малых смещений, а именно интерференционные, компараторные, механические с различными способами регистрации перемещения толкателя, емкостные, индукционные и прочие [28, с. 64-67].

Дилатометры состоят из преобразователя смещений, регистрирующего изменение линейных размеров, держателя и толкателя образца, нагревательного устройства, контроллера температуры, представляющего из себя термопару и программатора температуры [24].

1.7 Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ (РФА) является методом определения фазового состава смеси, такой анализ называют качественным, а также определения процентного содержания этих фаз, что называют количественным анализом. Основан РФА на явлении дифракции рентгеновских лучей на кристаллической решетке [29, с. 69; 30].

Целью рентгенофазового анализа является определения углов отражения θ для идентификации вещества в смеси по набору его межплоскостных расстояний (d) и относительным интенсивностям (I) соответствующих линий на рентгенограмме [31, с. 39].

Кристаллическая фаза подразумевает под собой однородное вещество, имеющее определенный состав и структуру, которые соответствуют ее характерным рентгенометрическим константам. Любые образцы исследования подразделяются на однофазные и многофазные. Если в качестве образца выступает смесь не взаимодействующих между собой n -фаз, то такой образец является n -фазным. Рентгенограмма нескольких фаз является суперпозицией

дифракционных картин этих фаз, при этом каждая фаза образует свою дифракционную картину, не зависимую от дифракционных картин других фаз.

Каждая фаза описывается своими строго индивидуальными параметрами и координатами атомов, значениями межплоскостных расстояний и интенсивностями рефлексов.

Дифракция рентгеновского излучения представляет собой рассеивание излучения на кристаллической решетке фазы при определенных углах падения и длинах волн. Интенсивные пики рассеивания наблюдаются тогда, когда выполняется условие Вульфа-Брэггов, представленное ниже:

$$2d \cdot \sin 2\theta = n\lambda, \quad (3)$$

где d – расстояние между соседними кристаллографическими плоскостями;

θ – угол, под которым наблюдается дифракция;

n – порядок дифракции;

λ – длина волны монохроматических рентгеновских лучей, падающих на кристалл.

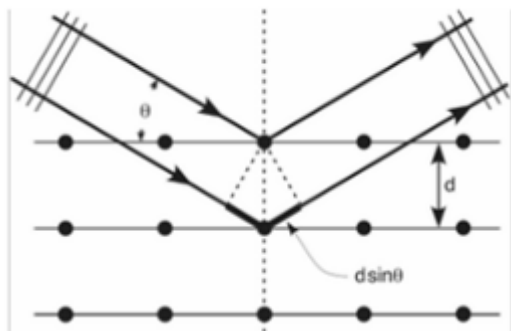


Рисунок 7 – Схема падения (θ) и отражения рентгеновского луча [30, с. 4]

Рентгенофазовый анализ представляет собой сравнение экспериментальной дифракционной картины с эталонной, которая находится в библиотеке, то есть такой анализ подразумевает под собой определение фазы в исследуемом образце на основе совпадений между экспериментальной и эталонной дифракционной картине.

На основе качественного анализа определяют содержание кристаллических фаз, то есть проводят количественный анализ.

В общем случае интенсивность рефлекса I на дифрактограмме, при помощи которой определяют количественное содержание фазы, находят из уравнения, представленного ниже:

$$I = \frac{I_0 e^4 \lambda^2 d}{32 m^2 \pi c^4 r} (N^2 p F^2) \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\cos \theta \sin^2 \theta} \cdot T \cdot A \cdot V \cdot C, \quad (4)$$

где I_0 – интенсивность первичного пучка;
 e – заряд электрона;
 m – масса электрона;
 λ – длина волны излучения;
 d – ширина входной щели детектора;
 c – скорость света;
 r – расстояние между образцом и детектором;
 p – фактор повторяемости;
 F – структурная амплитуда;
 θ – угол Вульфа-Брэггов;
 T – температурный фактор;
 A – абсорбционный фактор;
 V – освещаемый объем образца;
 C – содержание фазы в смеси;
 N – число атомов в единице объема [29].

Хотя для определения фазового состава метод рентгенофазового анализа (РФА) является достаточно простым и универсальным, но при этом он имеет ряд недостатков, которые заключаются в том, что порой дифракционную картину трудно различить в местах, где отражение происходит от плоскостей большого количества промежуточных фаз, что связано с очень схожими параметрами кристаллической решетки.

Для выполнения качественного и количественного рентгенофазового анализа используют дифрактометры, применение которых позволяет сократить продолжительность анализа, повысить точность измерений и чувствительность [32, с. 11].

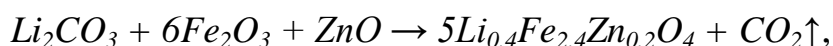
2 Объект и методы исследования

2.1 Объект исследования

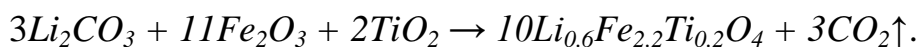
Объектами исследования являются смеси исходных реагентов литий-цинкового (Fe_2O_3 - ZnO - Li_2CO_3) и литий-титанового (Fe_2O_3 - TiO_2 - Li_2CO_3) феррита.

Для смесей в качестве исходных реагентов служили оксид железа Fe_2O_3 (ч.д.а.), карбонат лития Li_2CO_3 (х.ч.), оксид цинка ZnO (х.ч.), диоксид титана TiO_2 (ч.д.а.). Порошки перед взвешиванием просушивались в сушильном шкафу SNOL в течение 3 часов при температуре 200 °С.

Далее исходя из уравнений, представленных ниже определили соотношение исходных компонентов в реакционной смеси исходных реагентов литий-цинкового феррита



и литий-титанового феррита



Смешивание реагентов для того чтобы получить литий-цинковый феррит $Li_{0.4}Fe_{2.4}Zn_{0.2}O_4$ производилось в следующей пропорции:

- $Li_2CO_3 = 6.63 \text{ вес.}\% = 3.182 \text{ г};$
- $Fe_2O_3 = 86.054 \text{ вес.}\% = 41.306 \text{ г};$
- $ZnO = 7.31 \text{ вес.}\% = 3.51 \text{ г}.$

А для литий-титанового феррита $Li_{0.6}Fe_{2.2}Ti_{0.2}O_4$ в такой пропорции:

- $Li_2CO_3 = 9.945 \text{ вес.}\% = 4.773 \text{ г};$
- $Fe_2O_3 = 78.83 \text{ вес.}\% = 37.838 \text{ г};$
- $TiO_2 = 11.225 \text{ вес.}\% = 5.389 \text{ г}.$

Для того чтобы достичь необходимой однородности смесей проводили поэтапное смешивание с помощью сита с диаметром отверстий 100 мкм.

Обе смеси исходных реагентов литий-замещенных ферритов были разделены на две равные партии по 24 грамма: одну откладывали для дальнейших исследований, а вторую подвергали механической активации

путем помола в течение 60 минут, используя режим максимальной энергонапряженности $g = 60$ (скорость вращения барабанов 2220 об/мин).

Механическая активация была произведена в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице типа АГО-2С компании ЗАО «Новиц» (Россия) [33] с использованием размольных стаканов и шаров из нержавеющей стали (рис. 8). Весовое соотношение порошка и шаров в стакане составляло 1:10.



Рисунок 8 – Планетарная шаровая мельница АГО-2С

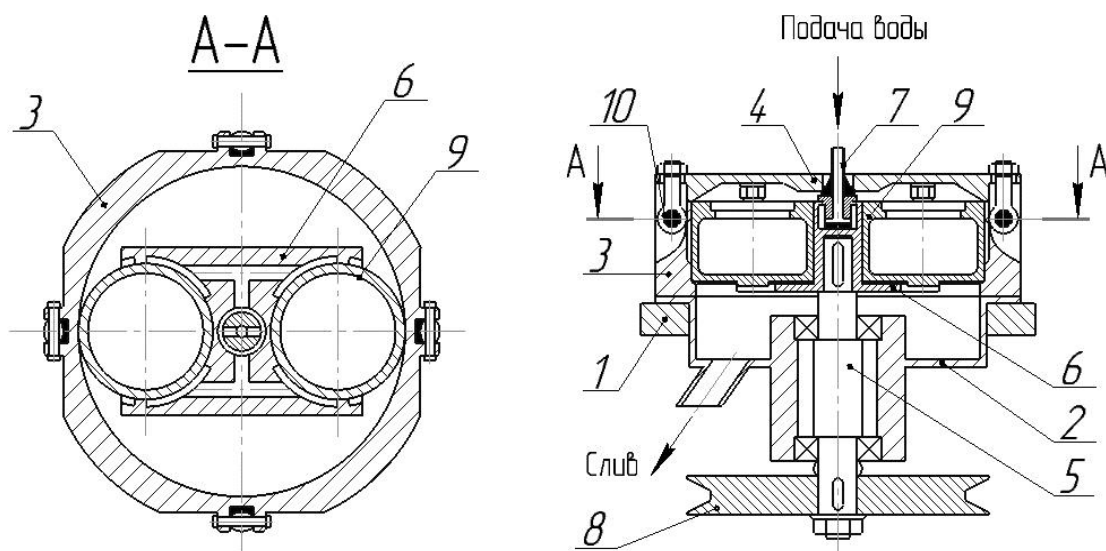


Рисунок 9 – Схема планетарной шаровой мельницы АГО-2С:

- 1 – направляющая, 2 – основание мельницы, 3 – корпус мельницы,
4 – крышка мельницы, 5 – вал, 6 – водило, 7 – канал, 8 – шкив,
9 – помольный барабан, 10 – замок-фиксатор [34]

Далее порошки были уплотнены методом одностороннего холодного прессования в стальную пресс-форму (рис. 11) давлением 200 МПа в течение 3 минут. Для этого был использован пресс гидравлический ручной ПГр-10, представленный на рисунке 10.

Полученные прессовки весом 0.4 г имели диаметр 9 мм и толщину 2 мм.



Рисунок 10 – Пресс гидравлический ручной ПГр-10

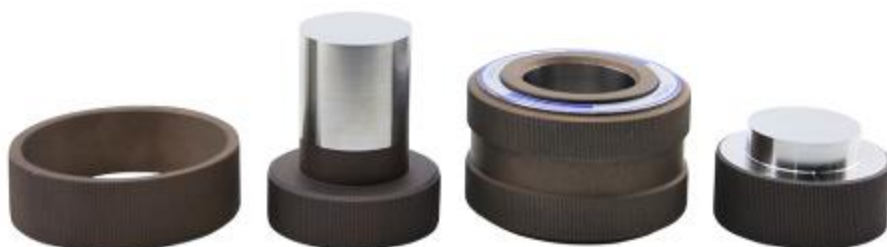


Рисунок 11 – Пресс-форма круглого сечения



Рисунок 12 – Полученные образцы смеси исходных реагентов Fe_2O_3 - ZnO - Li_2CO_3 : 1,2,3 – МА 60 мин; 4,5,6 – неМА

2.2 Методы исследования

Для анализа влияния механоактивации исходных реагентов на структурные свойства и реакционную способность литий-замещенных ферритов были использованы такие методы как сканирующая электронная микроскопия, лазерная дифракция, метод Брюнера, Эммета и Теллера, термический и рентгенофазовый анализ.

1) Метод Брюнера, Эммета и Теллера

Измерение удельной поверхности было произведено при помощи БЭТ-анализатора удельной поверхности SORBI-M [35] компании ЗАО «МЕТА» (Россия), которое основано на четырехточечном методе БЭТ. Внешний вид анализатора показан на рисунке 13.



Рисунок 13 – БЭТ-анализатор удельной поверхности SORBI-M в комплекте со станцией подготовки образцов SORBIPREP

Подготовка образцов на станции SORBIPREP заключается в дегазации (термотренировки) проб при достаточно продолжительном промежутке времени (приблизительно 30 мин) [36].

БЭТ-анализатор удельной поверхности SORBI-M позволяет измерять удельную поверхность образцов в диапазоне от 0.1 до 2000 м²/г [35].

Исследование образцов методом БЭТ заключается в измерении удельной поверхности и представляет собой сравнение объемов газа адсорбата, поглощенного поверхностным слоем исследуемого образца и эталонным образцом с известной удельной поверхностью. В качестве газа адсорбата используется азот, а в качестве носителя – гелий.

Величина удельной поверхности образца $S_{y\partial}$ (м²/г) определяется по формуле:

$$S_{y\partial} = S_0 \cdot V_m, \quad (5)$$

где S_0 – площадь, занимаемая 1 см³ газа, который поглощается мономолекулярным слоем;

V_m – объем газа адсорбата, соответствующий образованию монослоя (удельная емкость монослоя) – количество газа адсорбата в 1 см³ на 1 г образца, которое поглотилось бы при монослойном покрытии всей поверхности молекулами газа адсорбата.

Для расчета удельной поверхности следует пользоваться теорией БЭТ (см. п. 1.5).

Уравнение БЭТ (2) следует переписать, введя новые обозначения:

$$y = b + kx, \quad (6)$$

где $b = 1/(V_m C)$;

$k = (C - 1)/(V_m C)$;

$x = p/p_s$.

Удельную емкость монослоя V_m определяют измерением количества адсорбированного газа при четырех заданных значениях отношения парциального к давлению насыщенного газа адсорбата p/p_s .

Измерение количества адсорбированного газа обусловлено тем, что исследуемый порошок пропускают через смесь газа носителя – гелия и газа адсорбата – азота, который и подвергается адсорбции при температуре кипения минус 195.8 °С на частицах порошка, проникая и обволакивая все несплошности. Количество адсорбированного газа V определяют по разнице

объемов газа адсорбата до взаимодействия с исследуемым порошком и после. Далее строится график $\frac{p/p_s}{V(1-p/p_s)}$ от p/p_s .

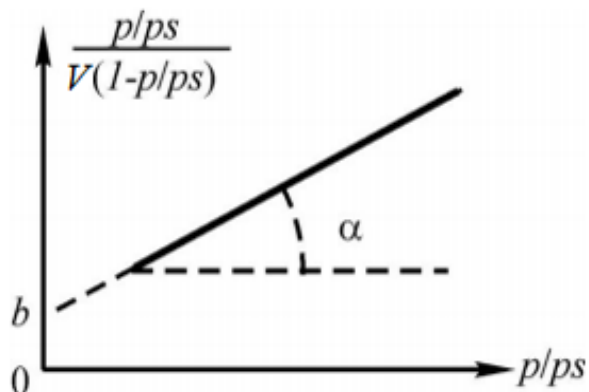


Рисунок 14 – Пример графика изотермы десорбции полимолекулярной адсорбции в координатах БЭТ

По графику (рис. 14) определяется тангенс угла наклона прямой линии к оси абсцисс равный k и отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат равный b [37]. С помощью этих значений определяется удельная емкость монослоя по уравнению, представленному ниже:

$$V_m = \frac{1}{k+b}. \quad (7)$$

Затем по формуле (5) определяется $S_{уд}$ [38].

2) Сканирующая электронная микроскопия

Принцип действия метода СЭМ состоит в том, что во время облучения поверхности образца электронным лучом появляются несколько видов вторичных излучений, чьи сигналы фиксируются соответствующими детекторами, а после аналого-цифрового преобразования и усиления визуализируются на экране монитора ПК при помощи ПО. Построение увеличенного изображения объекта исследования происходит одновременно с разверткой пучка электронов в сканирующем электронном микроскопе.

На формирование изображения, а также на последующее исследование его характеристик влияют такие важные параметры микроскопа как ускоряющее напряжение, рабочее расстояние и зондовый ток.

Ускоряющее напряжения влияет на глубину проникновения электронов в поверхность образца в связи с тем, что от него зависит энергия падающих электронов. Разрешение, соотношение сигнал-шум, глубина резкости, а также минимальное увеличение изображения определяются расстоянием между сфокусированной поверхностью образца и краем объективной линзы, такое расстояние иначе называют рабочим. Также на разрешение и соотношение сигнал-шум изображения влияет диаметр луча, который зависит от тока падающего электронного пучка [39, с. 38-55].



Рисунок 15 – Сканирующий электронный микроскоп ТМ-3000

Микроструктура частиц была получена при помощи сканирующего электронного микроскопа ТМ-3000 фирмы HITACHI (Япония) [40], внешний вид которого представлен на рисунке 15.

Микроскоп ТМ-3000 позволяет получать изображение поверхностей образцов с увеличением до $\times 30000$, разрешением 30 нм и глубиной резкости 0.5 мм. Пробоподготовка при исследовании микроструктуры микроскопом ТМ-3000 заключается в том, что размер образцов не должен превышать 70 мм в диаметре и 50 мм в высоту [41].

3) Метод лазерной дифракции

Принцип метода лазерной дифракции заключается в том, что свет, испускаемый УФ лазером, рассеивается под различными углами в зависимости от размера каждой отдельной частицы. Если же размер частиц одинаков, то и дифракция происходит под одинаковым углом, а количество таких частиц выражает интенсивность рассеянного света. Измерение углового распределения и соответствующих им интенсивностей света происходит при помощи детектора, который представляет собой многоэлементную кремниевую фотодиодную матрицу.

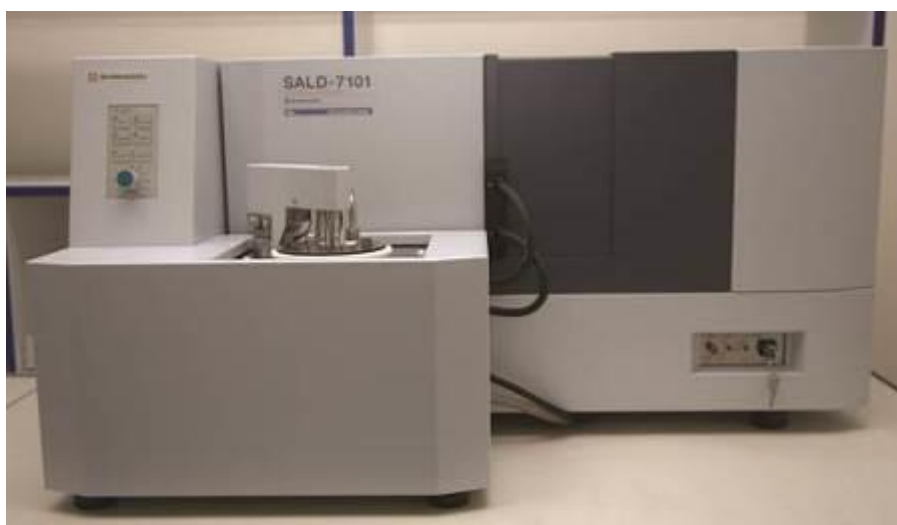


Рисунок 16 – Лазерный дифракционный анализатор размеров частиц SALD-7101

Размер частиц и их распределения по размерам были определены при помощи дифракционного анализатора размеров частиц SALD-7101 фирмы SHIMADZU (Япония) [42], внешний вид которого представлен на рисунке 16.

Основной блок SALD-7101 состоит из источника излучения, который представляет собой полупроводниковый УФ лазер с длиной волны 375 нм; пробоотборника с проточной ячейкой SALD-MS71; емкостной ячейки для образцов SALD-BC71; система для измерения высококонцентрированных образцов SALD-HC71.

Лазерный анализатор размеров частиц SALD-7101 позволяет определять размер частиц в диапазоне от 0.01 до 300 мкм [43].

4) Рентгенофазовый анализ

Определение фазового состава и их количества в смесях было определено при помощи порошкового рентгеновского дифрактометра ARL X'TRA фирмы Thermo Fisher Scientific (Швейцария) [44] с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Внешний вид дифрактометра представлен на рисунке 17.



Рисунок 17 – Порошковый рентгеновский дифрактометр ARL X'TRA

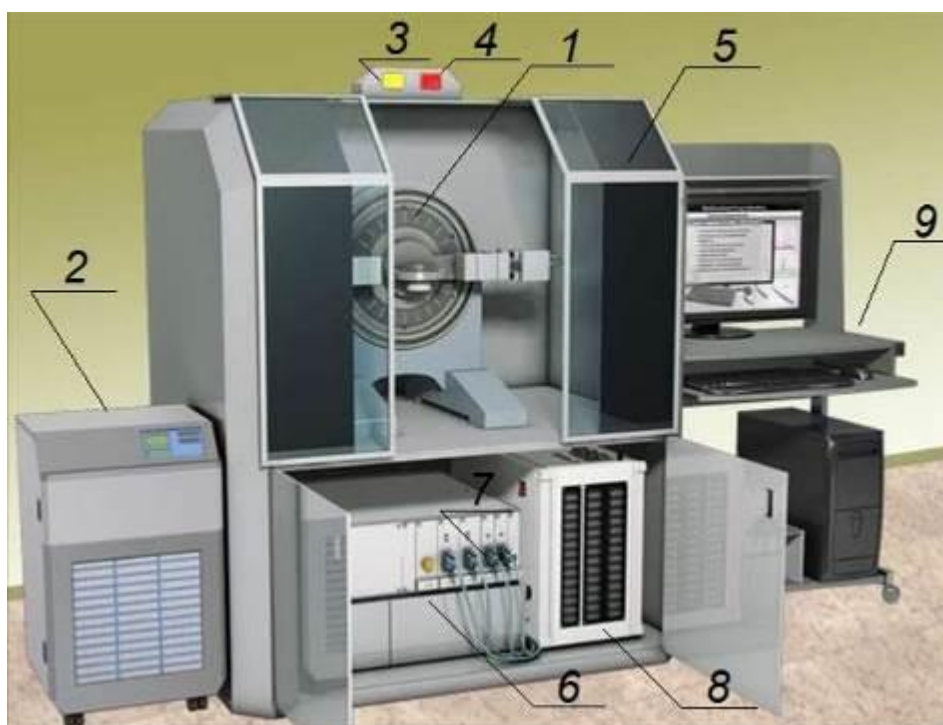


Рисунок 18 – Структурная схема ARL X'TRA: 1 – основной элемент, 2 – система охлаждения анода, 3 – индикатор статуса рентгеновской трубки, 4 – индикатор статуса затвора, 5 – защитный бокс, 6 – система контроля гониометра, 7 – блок регистрации сигналов детекторов, 8 – генераторное устройство, 9 – ПК [45]

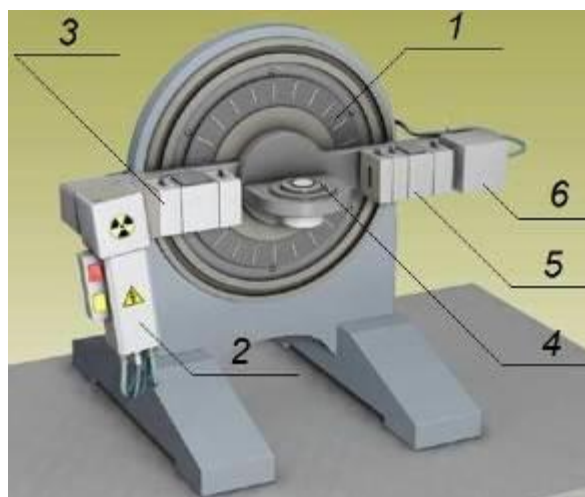


Рисунок 19 – Структурная схема основного элемента ARL X'TRA: 1 – вертикальный θ - θ гониометр, 2 – рентгеновская трубка, 3 – щелевое устройство первичного пучка рентгеновской трубки, 4 – держатель образца, 5 – щелевое устройство дифрагированного пучка, 6 – сцинтилляционный детектор [45]

Прибор ARL X'TRA сконструирован по принципу вертикальной геометрии Брэгга-Брентано, что позволяет провести упрощенную пробоподготовку [46].

Дифрактометр состоит из рентгеновской трубки с системой для охлаждения анода *Cu*; генераторного устройства, которое обеспечивает подачу на трубку выпрямленного высокого напряжения; блока установки образцов (вертикального θ - θ гониометра); системы регулирования и контроля; сцинтилляционного детектора и блока регистрации сигналов детекторов.

Гониометр представляет собой высокоточное устройство для измерения и контроля углов, основанного на парафокусирующей геометрии Брэгга-Брентано [45].

5) Термический анализ

1. Синхронный термический анализ, результатом которого служили термогравиметрические и калориметрические кривые, был проведен при помощи термического анализатора STA 449 C Jupiter фирмы Netzsch (Германия) [47], внешний вид которого представлен на рисунке 20.

Анализатор представляет собой комплекс, состоящий из термовесов, которые следят за изменением массы; печи, где располагается образец исследования; термопары, то есть температурного датчика, который регистрирует температуру и программного регулятора температуры.



Рисунок 20 – Термический анализатор STA 449 C Jupiter, совмещенный с масс-спектрометром QMS 403 C

Схема анализатора представлена на рисунке 21. Измерительной частью анализатора является весовая система, отделенная от остальной системы кожухом. В процессе проведения СТА в систему анализатора подводится защитный газ, позволяющий создать инертную систему вокруг измерительной части и продувочный газ необходимый для измерений.

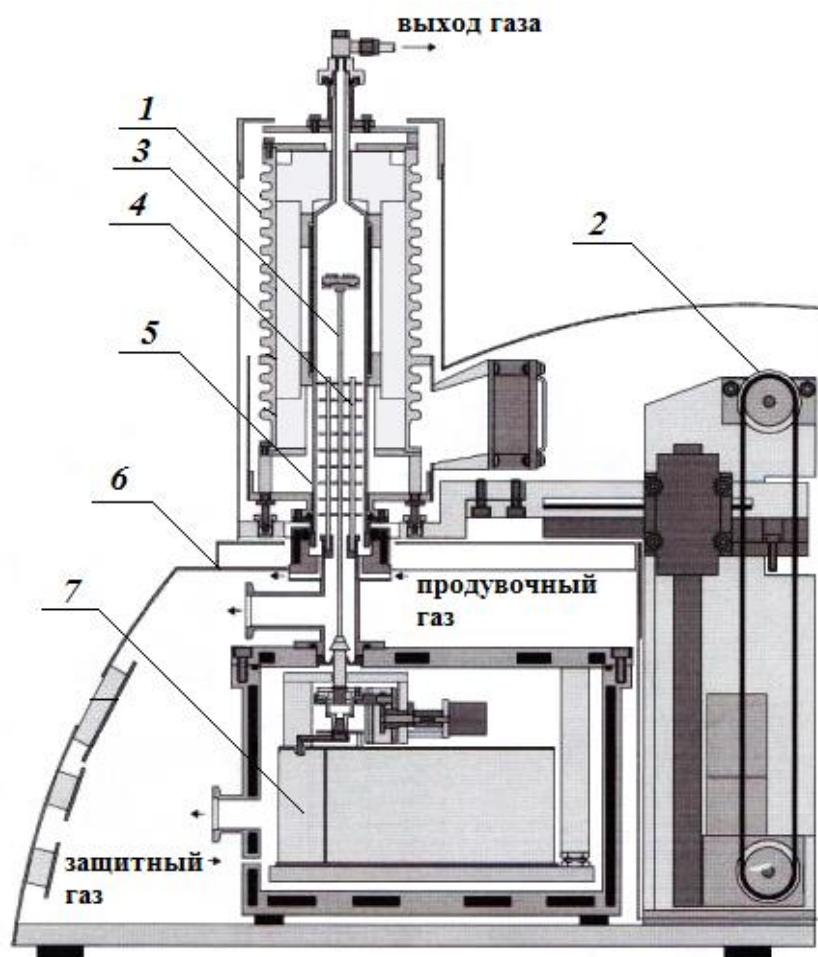


Рисунок 21 – Схема анализатора STA 449 C Jupiter: 1 – печь, 2 – подъемное устройство, 3 – держатель образца, 4 – радиационный экран, 5 – защитная трубка, 6 – корпус, 7 – термовесы [48]

Для проведения СТА при помощи такого термоанализатора можно использовать неядовитые и неагрессивные к материалу тигля образцы в твердом и жидком состоянии. Необходимо чтобы образец для проведения исследования равномерно распределялся по дну тигля для максимального с ним контакта, что подразумевает, хоть и несложную, но подготовку образца. Также для более достоверного исследования должна быть обеспечена точность начального определения веса не менее 0.1 мг. Для анализа литий-замещенных ферритов следует применять тигли из Al_2O_3 объемом 0.085 мл [26]. В качестве эталона следует использовать порошок Al_2O_3 равный по массе образцу исследования.

2. Дилатометрические кривые получали, используя высокотемпературный дилатометр DIL 402 C фирмы Netzsch (Германия) [49] горизонтального типа с толкающим стержнем, внешний вид которого представлен на рисунке 22.



Рисунок 22 – Высокотемпературный дилатометр DIL 402 C

Установка для проведения дилатометрического анализа представляет собой систему, включающую в себя измерительный блок, систему контроля, ПК и вспомогательное оборудование. Измерительный блок представляет собой LVDT-датчик – преобразователь смещения высокого разрешения с разрешающей способностью 25 нм/градус, который регистрирует изменение линейных размеров исследуемого образца. Система контроля представляет собой блок контроля и поддержания температуры образца в соответствие с заданной программой, который включает в себя многостадийный программатор и контроллер с системой сбора данных.

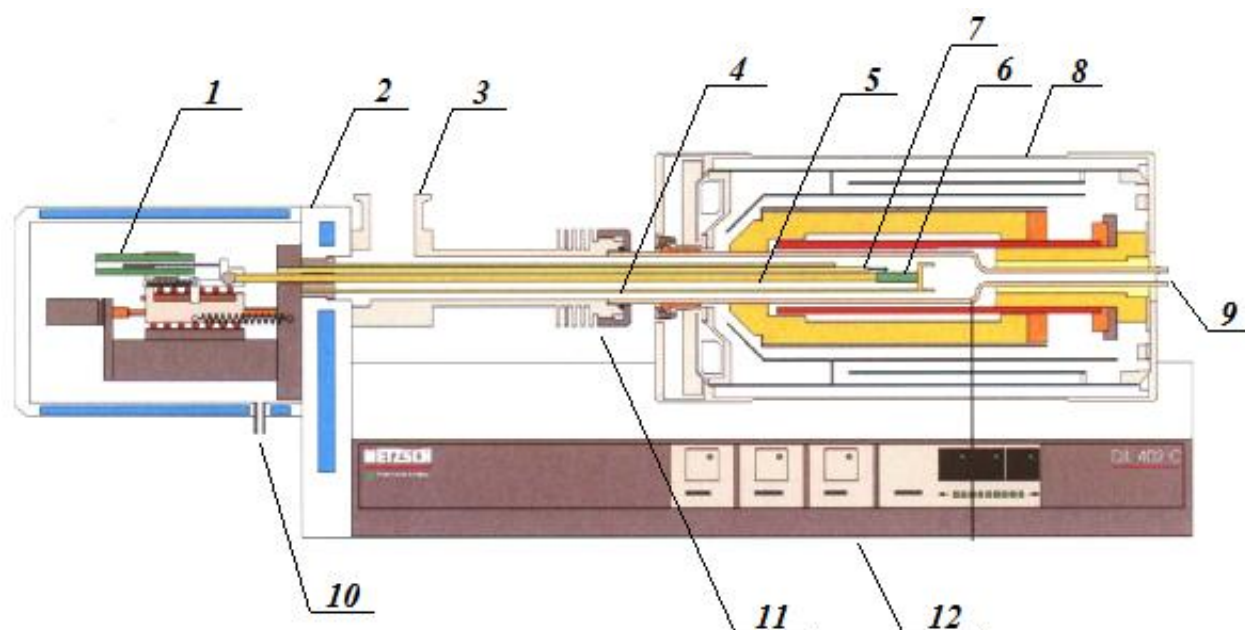


Рисунок 23 – Схема дилатометра DIL 402 C: 1 – датчик перемещения, 2 – термостатируемый корпус, 3 – вакуумный фланец, 4 – держатель образца, 5 – толкатель, 6 – образец, 7 – термопара, 8 – печь, 9 – выход газа на анализ, 10 – вход газа, 11 – фиксирующая гайка, 12 – основание дилатометра, 13 – вакуум-плотная алундовая труба [28, с. 67]

Процесс исследования можно описать по схеме, представленной на рисунке 23, и состоит он в том, что исследуемый образец помещают в специальный держатель, а тот в свою очередь устанавливают в нагревательное устройство. В процессе нагрева линейные размеры образца меняются, приводя к смещению толкателя, что впоследствии фиксируется, и в дальнейшем анализируется при помощи ПО. Для создания необходимой атмосферы во время измерения применяют продувочный газ, в роли которого практически всегда выступает аргон. Держатель в основном изготавливают из Al_2O_3 , который выдерживает температуру вплоть до 1680 °C. По конструкционным особенностям различают трубчатый и стержневой держатель. Главным отличием стержневого от трубчатого держателя является то, что трубчатый держатель позволяет оставить образец исследования открытым для источника тепла и газовой атмосферы, что улучшает теплоподвод, а соответственно и точность измерения.

Для исследований в дилатометре подходят твердые, состоящие из неядовитых веществ, образцы с длиной от 3 до 28 мм или диаметром до 12 мм с плоскопараллельными торцевыми поверхностями, что подразумевает под собой специальную подготовку образца к измерению, хоть и достаточно простую. При этом также возможны измерения жидких объектов исследования. Для таких измерений используются специальные контейнеры для образцов из кварца, оксида алюминия, сапфира и графита. Также возможно проведение исследований образцов, которые могут вступать в реакцию с материалом держателя, но в таком случае необходимо использовать специальные защитные кожухи.

Максимальный диапазон измерения составляет 5000 мкм. Измерения дилатометрических кривых производят со скоростью охлаждения или нагревания до 50 °C/мин при температуре от 20 до 1600 °C при этом температура измерений зависит от материала выбранной печи: для кварца в диапазоне от 20 до 1150 °C, а для карбида кремния от 20 до 1600 °C

Поскольку данный термодилатометр имеет весьма незначительный дрейф, то точность и повторяемость результатов достаточно высоки [50].

3 Экспериментальные исследования

3.1 Рентгенофазовый анализ

Определение фазового состава исследуемых образцов было проведено при помощи порошкового рентгеновского дифрактометра ARL X'TRA.

На рисунках 24-25 представлены рентгеновские дифрактограммы образцов, записанные в интервале углов 2θ от 10° до 70° методом пошагового сканирования.

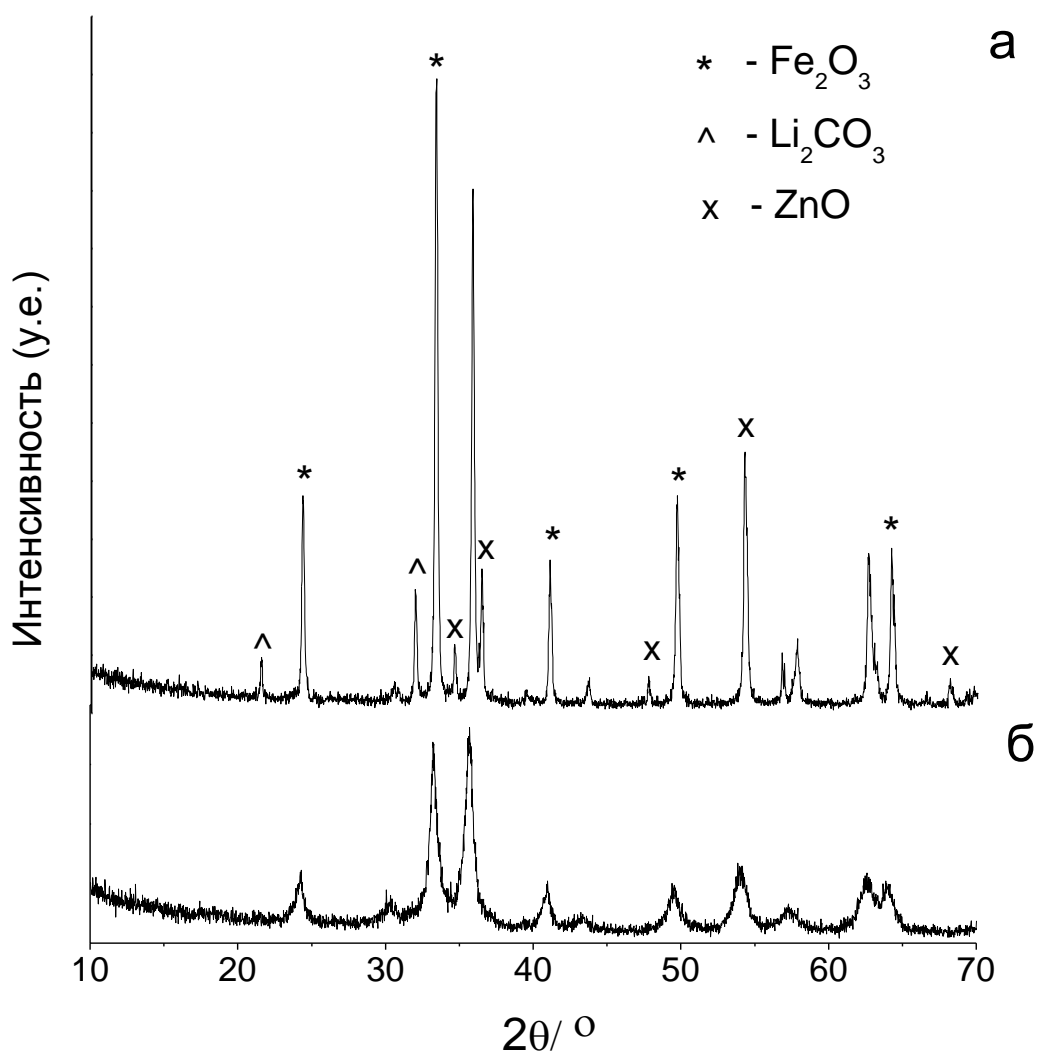


Рисунок 24 – Рентгеновские дифрактограммы для смеси исходных реагентов $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Li}_2\text{CO}_3$: а – исходная смесь; б – смесь после МА в течение 60 мин

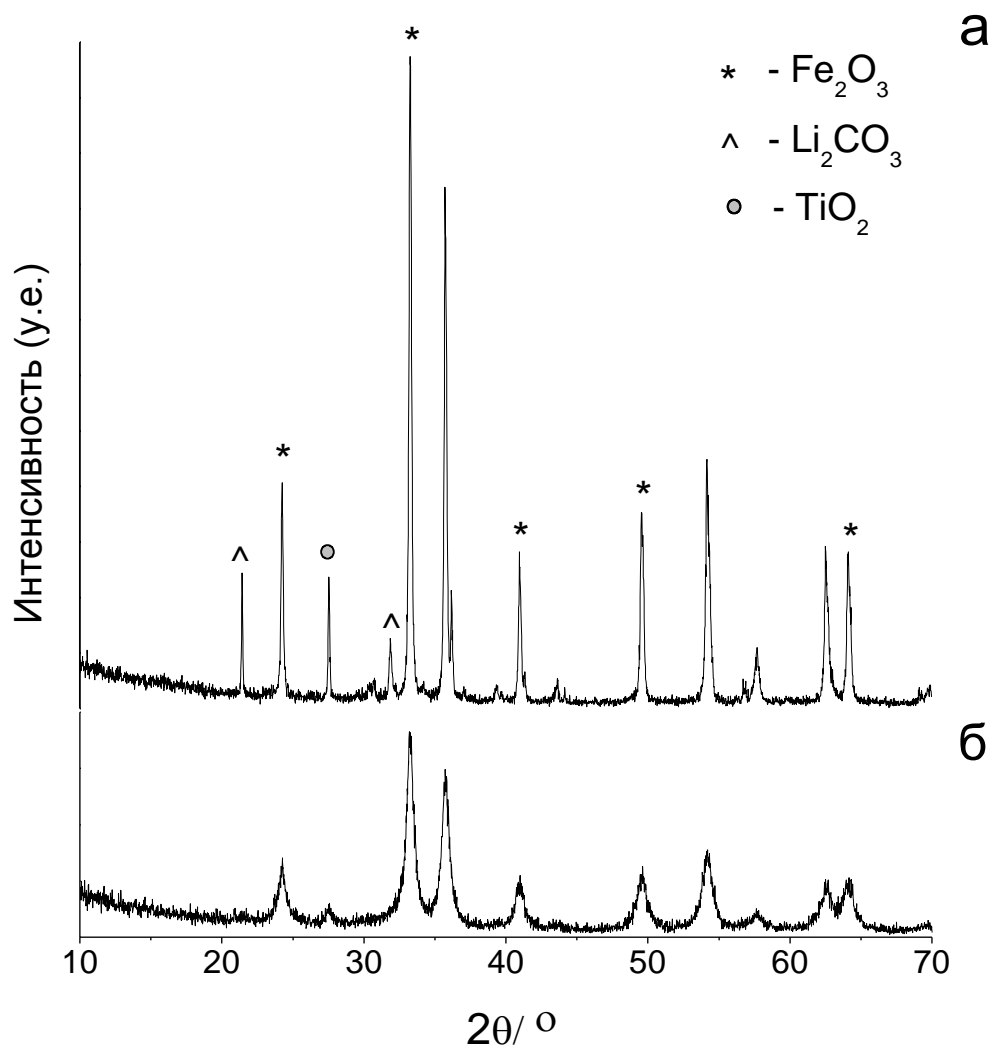


Рисунок 25 – Рентгеновские дифрактограммы для смеси исходных реагентов Fe_2O_3 - TiO_2 - Li_2CO_3 : а – исходная смесь; б – смесь после МА в течение 60 мин

По пикам рентгеновских дифрактограмм, представленных на рисунке 24 было определено, что смесь исходных реагентов Fe_2O_3 - ZnO - Li_2CO_3 как до, так и после МА имеет три фазы: Fe_2O_3 , ZnO , Li_2CO_3 . Для смеси исходных реагентов Fe_2O_3 - TiO_2 - Li_2CO_3 (рис. 25) было сделано аналогичное заявление, то есть до и после МА также было обнаружено три фазы: Fe_2O_3 , TiO_2 , Li_2CO_3 .

Согласно вышеперечисленным данным рентгенофазового анализа был сделан вывод, что состав смесей сохраняется и реакций в процессе механической активации не происходит. Но при этом на дифрактограммах механоактивированных смесей было отмечено снижение интенсивностей

пиков, а также их уширение. Исходя из работы [51] было определено, что уменьшение интенсивностей дифракционных пиков указывают на уменьшение кристаллических фаз, а уширения пиков соответствуют изменению размеров кристаллитов и искажениям решеток, что происходит по причине соударения и истирания в процессе механической активации.

3.2 Исследование микроструктуры методом сканирующей электронной микроскопии

Исследование микроструктуры порошков методом СЭМ было проведено при помощи сканирующего электронного микроскопа ТМ-3000 фирмы HITACHI (Япония) для исходных реагентов, смесей исходных реагентов до и после механической активации в течение 60 минут.

На рисунках 26-35 представлены изображения микроструктуры исследуемых порошков, полученные методом СЭМ.

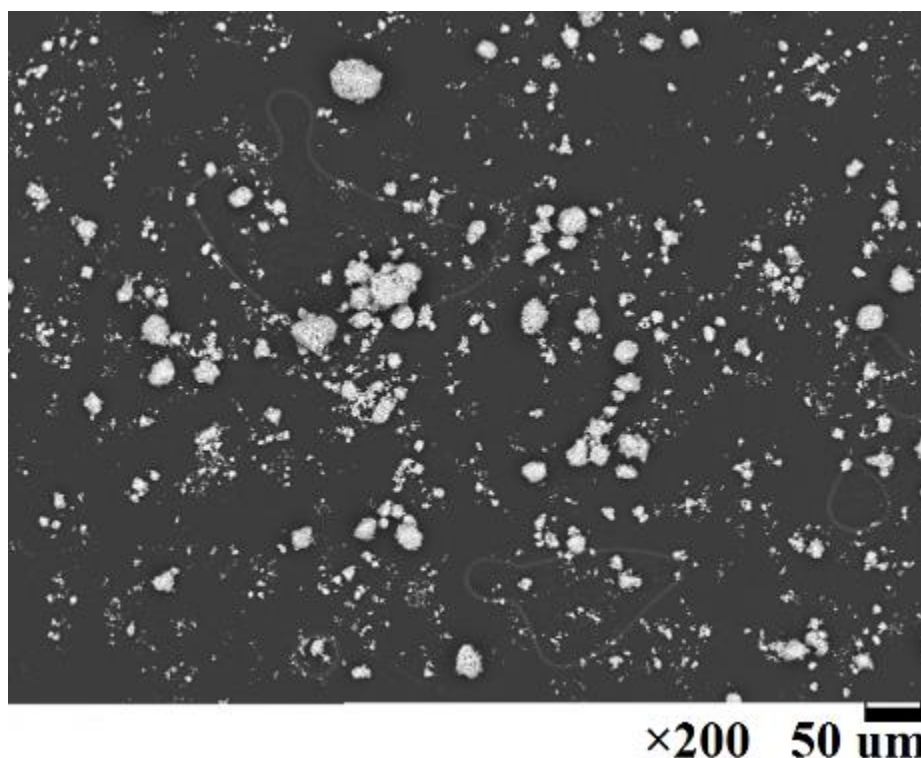


Рисунок 26 – Микрофотография частиц Fe_2O_3

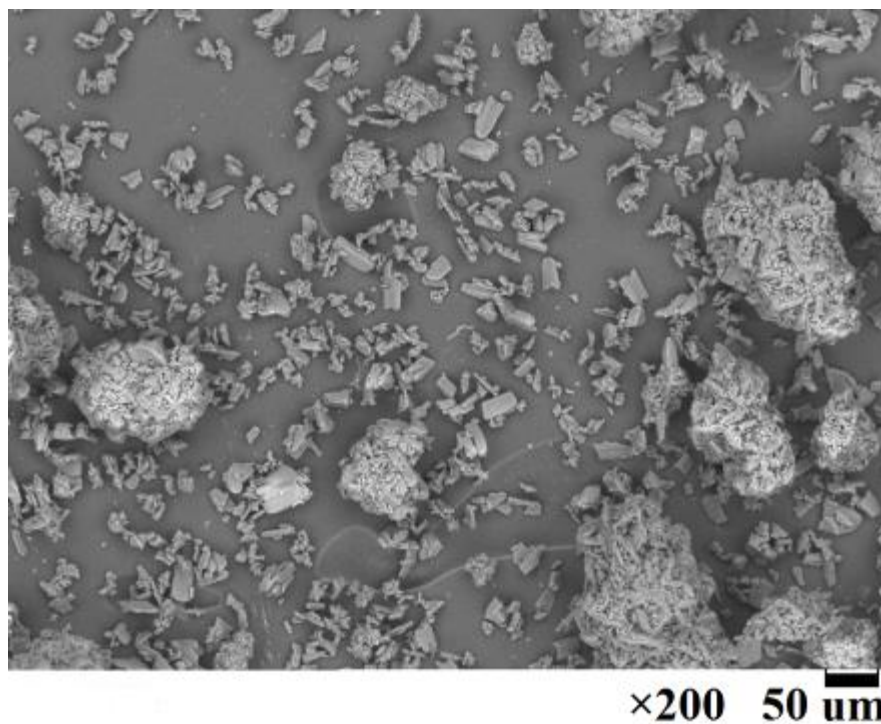


Рисунок 27 – Микрофотография частиц Li_2CO_3

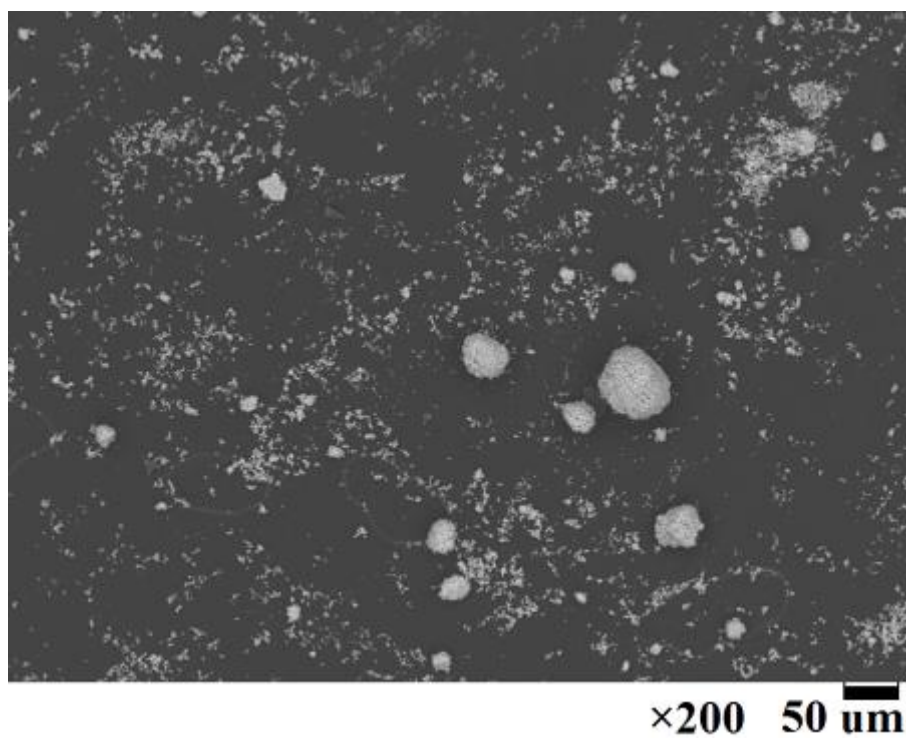
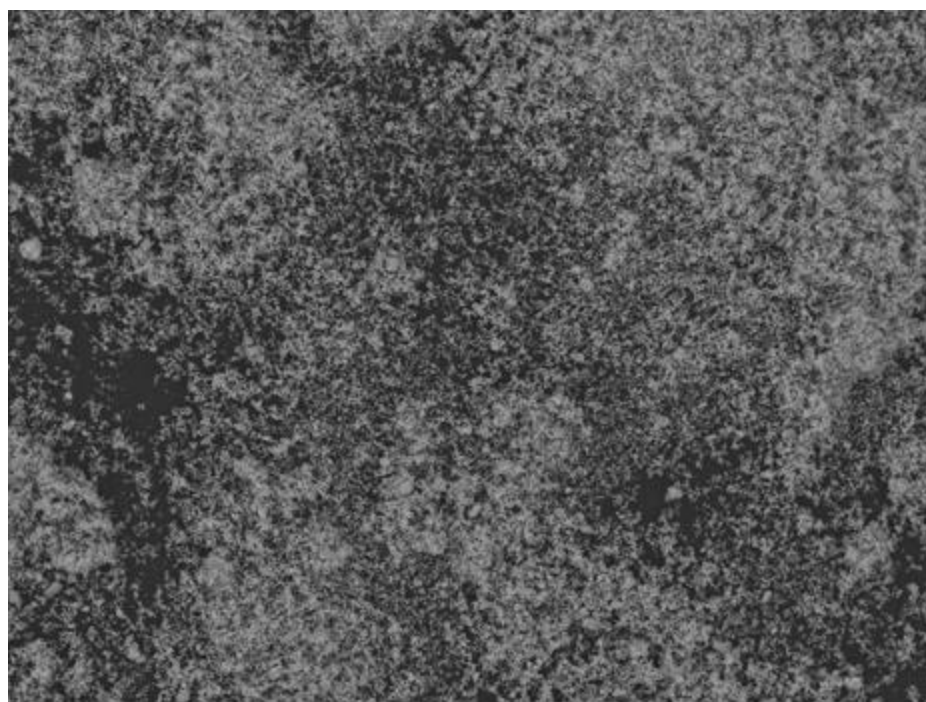
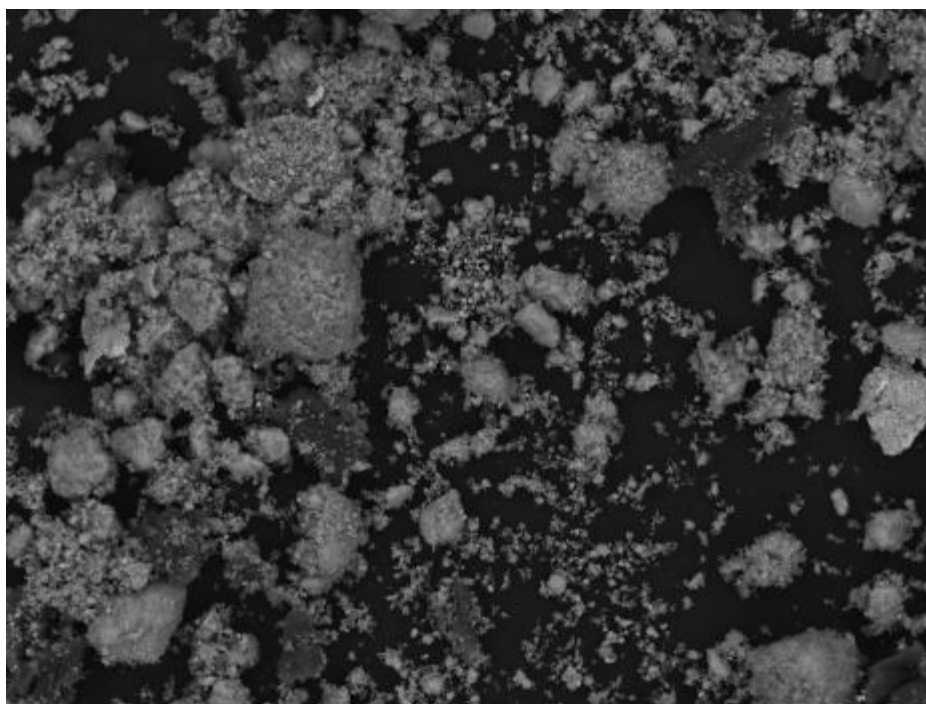


Рисунок 28 – Микрофотография частиц ZnO



×1.0k 10 μm

Рисунок 29 – Микрофотография частиц TiO_2



×1.0k 10 μm

Рисунок 30 – Микрофотография частиц исходной смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Li}_2\text{CO}_3$

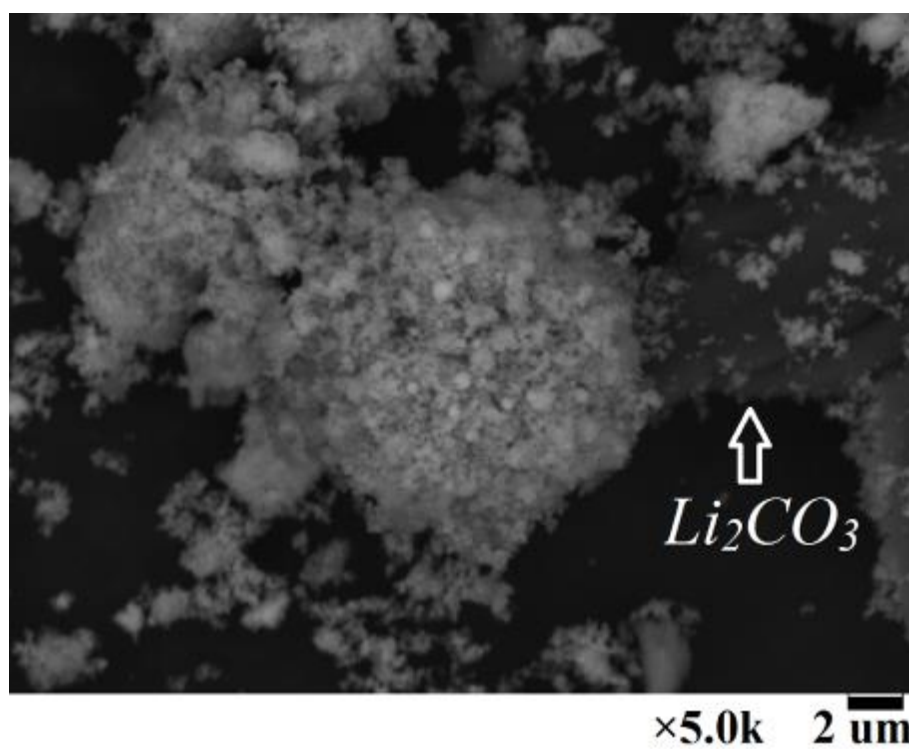


Рисунок 31 – Микрофотография агломерата исходной смеси Fe_2O_3 - TiO_2 - Li_2CO_3

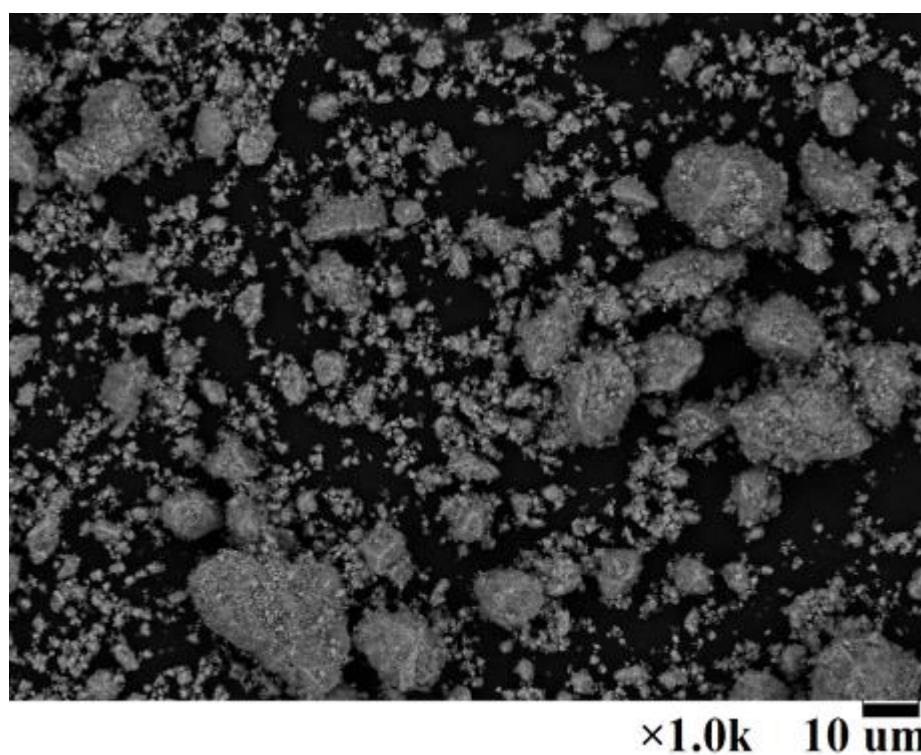


Рисунок 32 – Микрофотография частиц исходной смеси Fe_2O_3 - TiO_2 - Li_2CO_3
после механоактивации в течение 60 мин

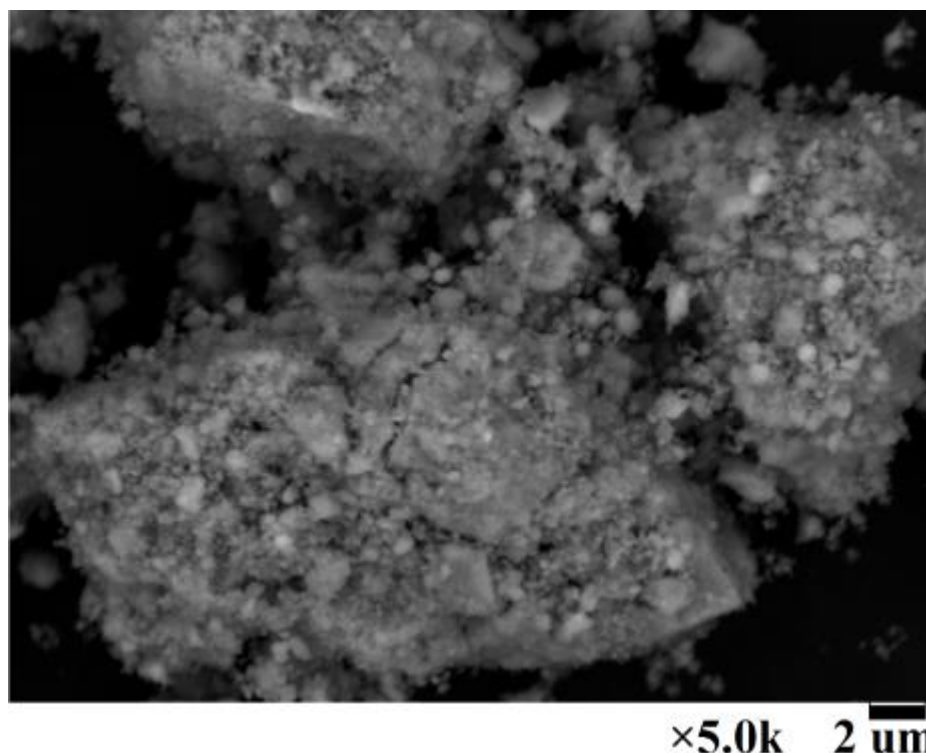


Рисунок 33 – Микрофотография агломерата исходной смеси $Fe_2O_3-TiO_2-Li_2CO_3$ после механоактивации в течение 60 мин

По всем представленным микроструктурам видно, что исследуемые порошки содержат не только отдельные частицы, но и их агломераты произвольной формы. Связано это с тем, что частицы, входящие в состав агломератов, обладают большим избытком поверхностной свободной энергии, которая и влияет на их самопроизвольную агрегацию [8, с. 4-14; 9, с. 803-805].

При рассмотрении микрофотографии смеси исходных реагентов $Fe_2O_3-TiO_2-Li_2CO_3$, представленной на рисунке 30 было определено, что средний размер агломератов исходной смеси примерно равен 10 мкм. Для определения строения агломератов данной смеси был рассмотрен один из них при достаточно высоком увеличении. Такой агломерат показан на рисунке 31. По микроструктуре агломерата исходной смеси было определено, что он имеет неплотную форму, поскольку частицы, входящие в его состав, имеют четко очерченные границы между собой. Также здесь было отмечено то, что в исходной смеси встречаются отдельные неизмельченные частицы карбоната

лития. Одна из таких частиц была замечена на рисунке 31 справа от рассматриваемого агломерата.

На рисунке 32 представлена микроструктура смеси исходных реагентов после механоактивации в течение 60 мин. По ней было определено, что средний размер агломератов примерно равен 13 мкм. А также отмечено то, что частицы карбоната лития визуально определить уже не представляется возможным, поскольку они в результате механической активации измельчились и равномерно распределились по всей шихте. На рисунке 33 представлен один из агломератов механоактивированной смеси. При рассмотрении отдельной части этого агломерата, а не всего в целом было замечено то, что он имеет более плотную форму в отличие от агломерата исходной смеси. Из вышеизложенного следует, что в механоактивированной смеси диффузия между оксидом железа и карбонатом лития происходит быстрее по сравнению с исходной смесью.

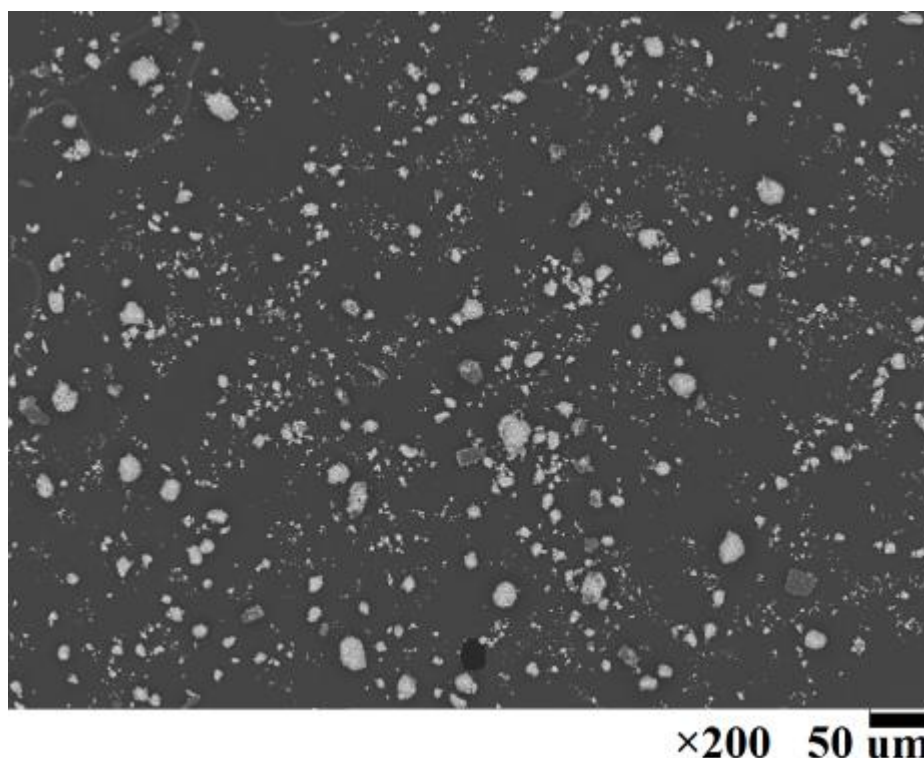


Рисунок 34 – Микрофотография частиц исходной смеси Fe_2O_3 - ZnO - Li_2CO_3

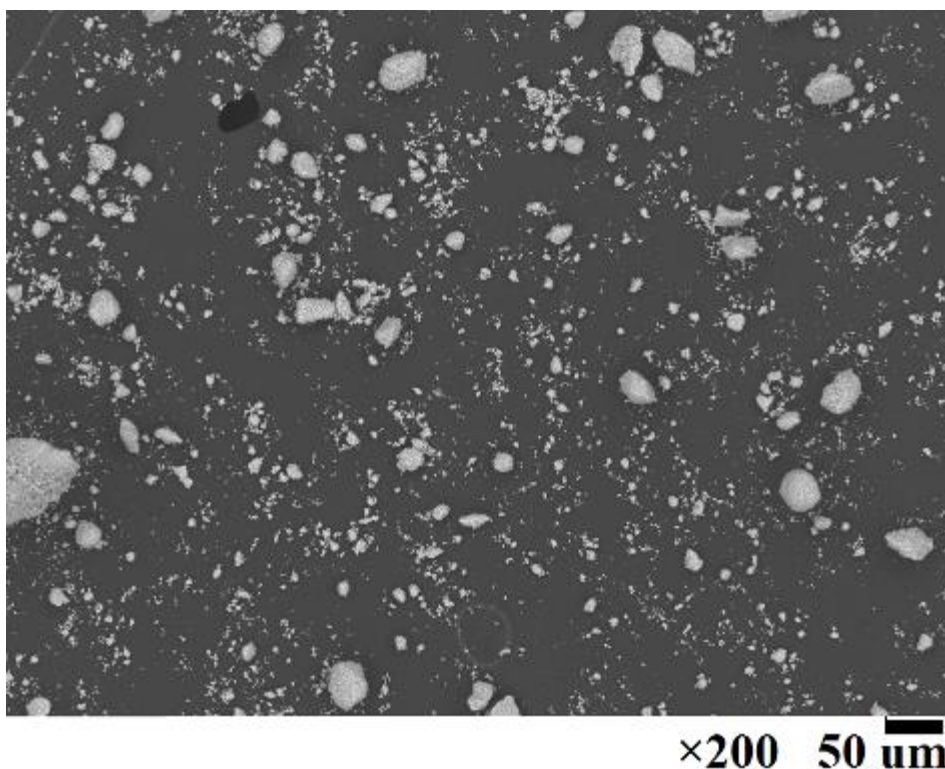


Рисунок 35 – Микрофотография частиц исходной смеси Fe_2O_3 - ZnO - Li_2CO_3 после механоактивации в течение 60 мин

Аналогичные выводы были сделаны и для микроструктуры смеси Fe_2O_3 - ZnO - Li_2CO_3 , поскольку в обеих смесях исходных реагентов литий-замещенных ферритов 80% объема занимает оксид железа.

По микрофотографиям, представленным на рисунках 34-35, был оценен средний размер агломератов, который в смеси как до, так и после механоактивации приблизительно равен 10 мкм, при этом агломераты исходной смеси в отличие от агломератов механоактивированной смеси имеют такую же неплотную форму, как и агломераты исходной смеси Fe_2O_3 - TiO_2 - Li_2CO_3 . Также в исходной смеси Fe_2O_3 - ZnO - Li_2CO_3 , как и в исходной смеси Fe_2O_3 - TiO_2 - Li_2CO_3 в отличие от механоактивированной были замечены отдельные неизмельченные частицы карбоната лития. Поскольку в механоактивированной смеси агломераты имеют более плотную форму, а все частицы карбоната лития в результате проведения механической активации измельчены и распределены по всей шихте, то можно утверждать, что в данной смеси диффузия между

оксидом железа и карбонатом лития происходит быстрее по сравнению с исходной смесью.

Из всего вышеперечисленного был сделан вывод, что проведение механической активации смеси приводит к увеличению ее реакционной способности.

3.3 Исследование среднего размера частиц порошка методом лазерной дифракцией и методом Брюнера, Эммета, Тейлера

Для определения размеров частиц и распределений их по размерам был использован дифракционный анализатор размеров частиц SALD-7101 фирмы SHIMADZU (Япония). Исследование проводилось для исходных реагентов, а также смесей исходных реагентов до и после механической активации в течение 60 минут.

Результаты определения размеров частиц исследуемых порошков, полученные методом лазерной дифракции представлены на рисунках 36-43.

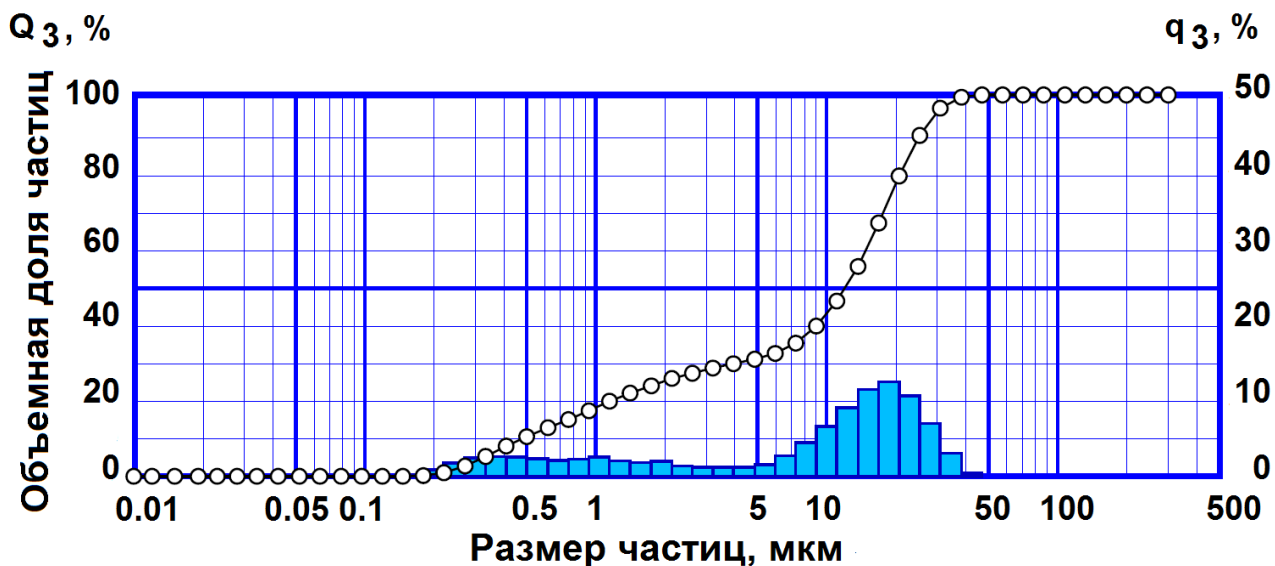


Рисунок 36 – Объемное дифференциальное и интегральное распределение частиц Fe_2O_3 по размерам

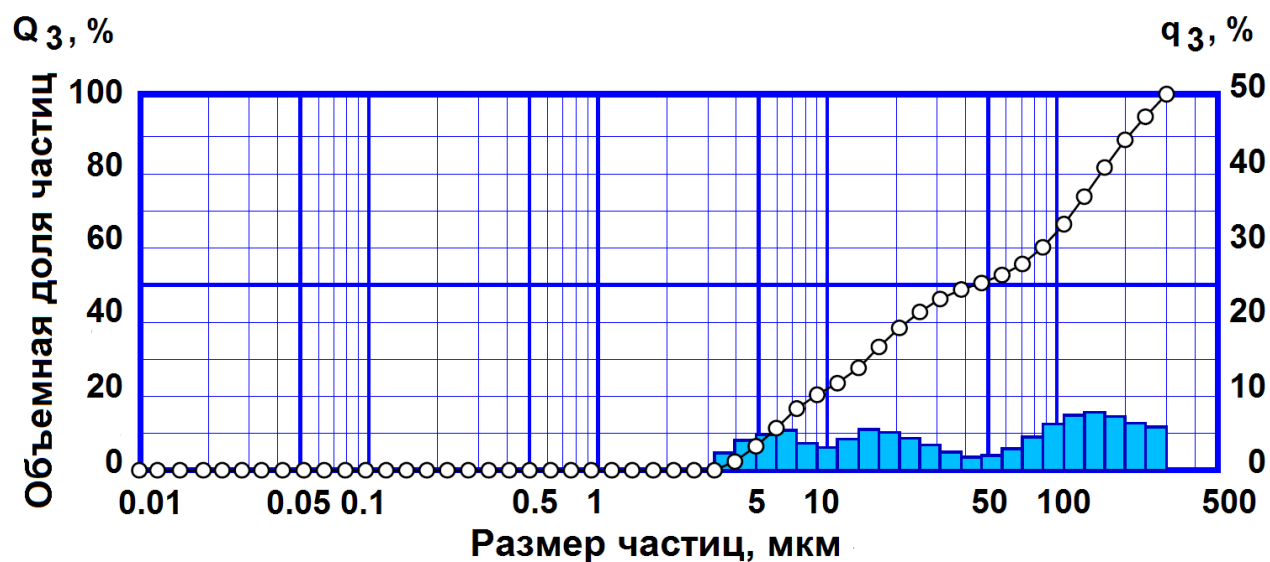


Рисунок 37 – Объемное дифференциальное и интегральное распределение частиц Li_2CO_3 по размерам

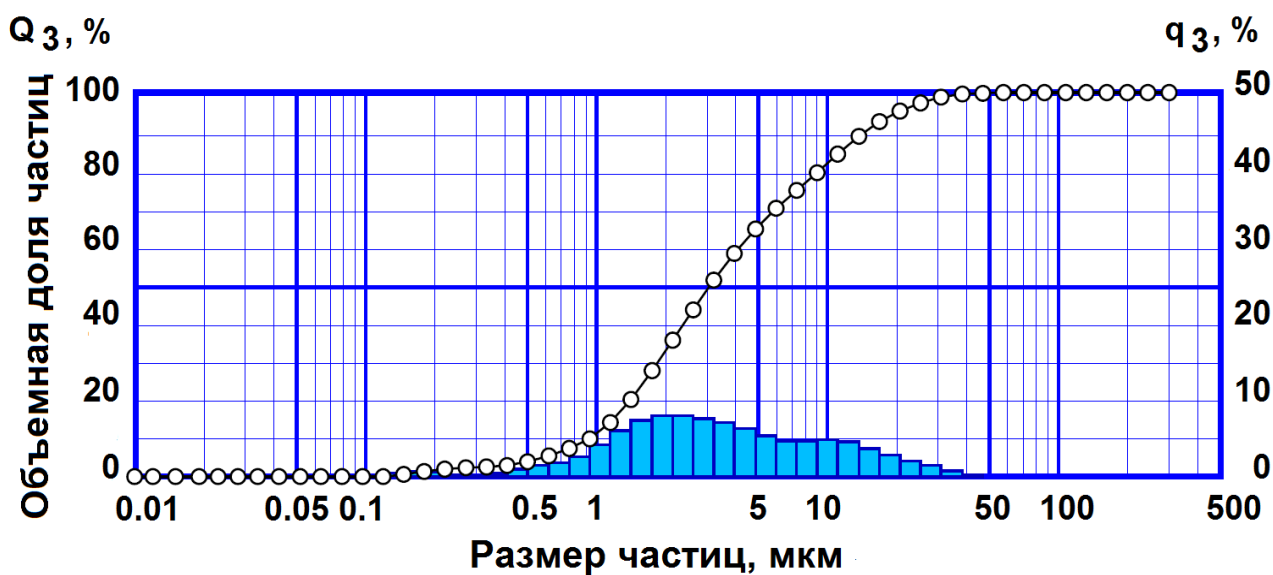


Рисунок 38 – Объемное дифференциальное и интегральное распределение частиц ZnO по размерам

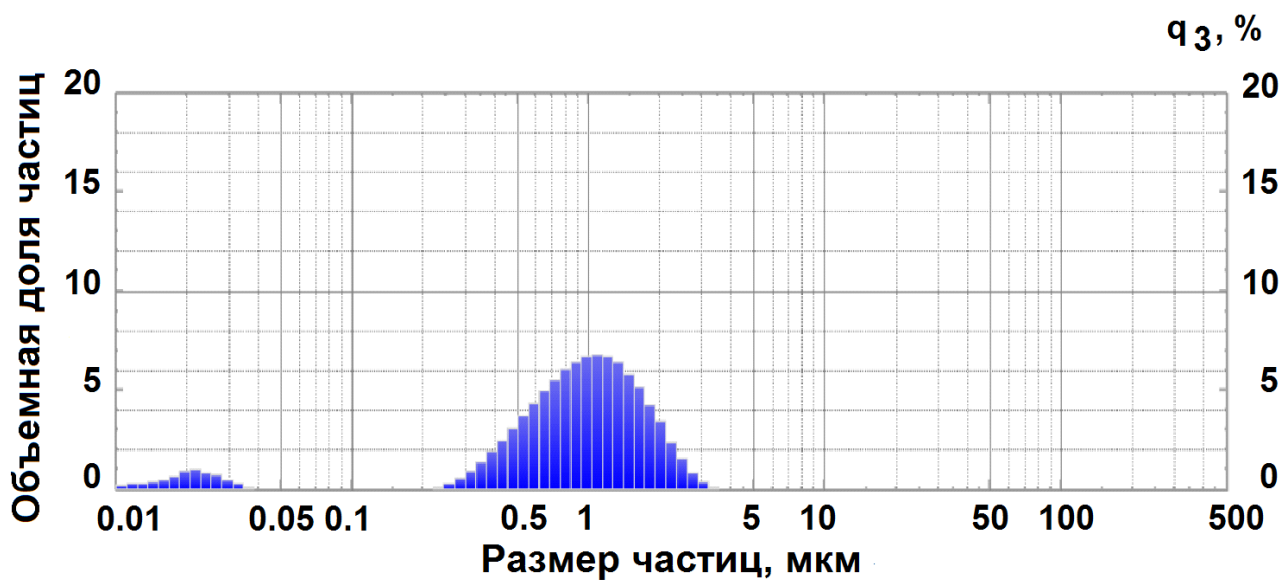


Рисунок 39 – Объемное дифференциальное распределение частиц TiO_2 по размерам

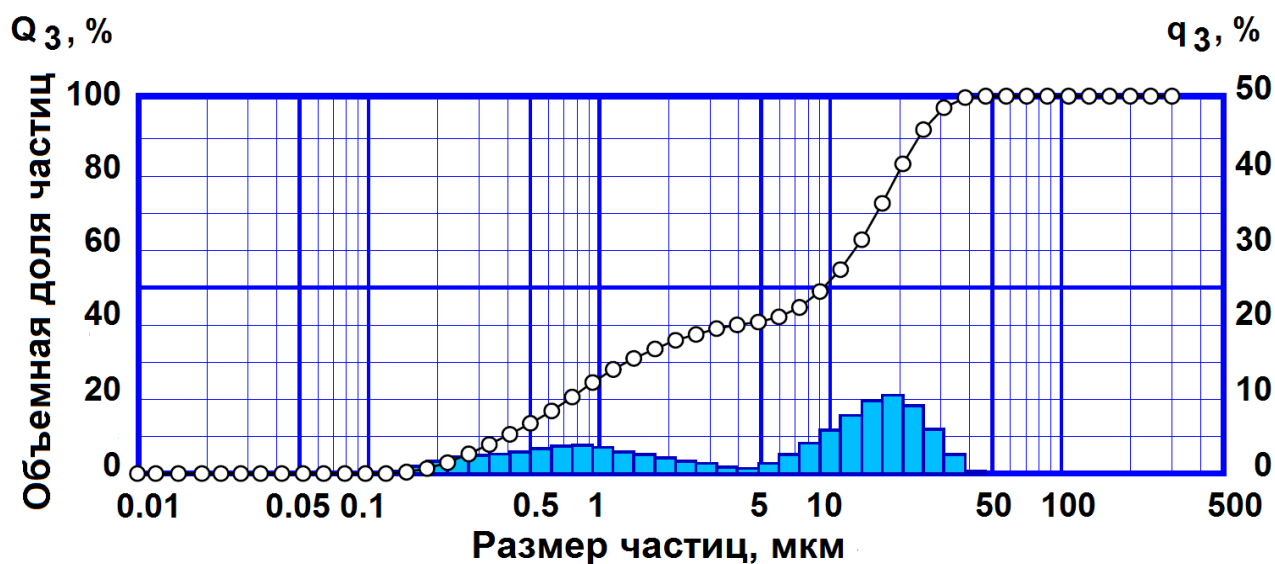


Рисунок 40 – Объемное дифференциальное и интегральное распределение частиц исходной смеси реагентов $Fe_2O_3-ZnO-Li_2CO_3$ до МА по размерам

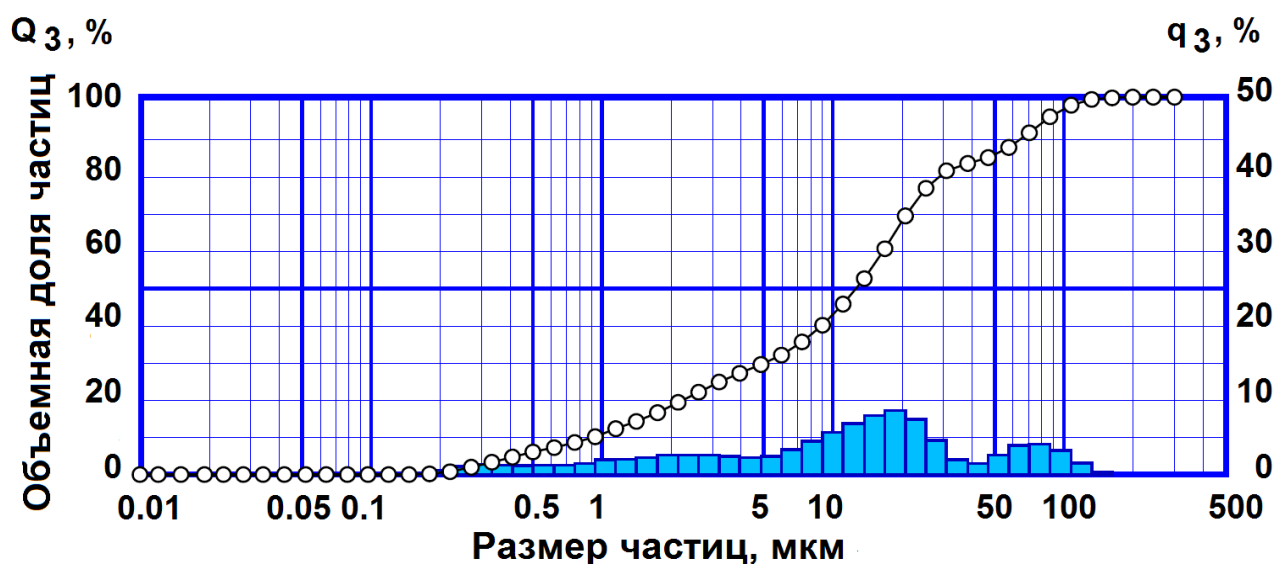


Рисунок 41 – Объемное дифференциальное и интегральное распределение частиц исходной смеси реагентов Fe_2O_3 - ZnO - Li_2CO_3 после МА (60 мин) по размерам

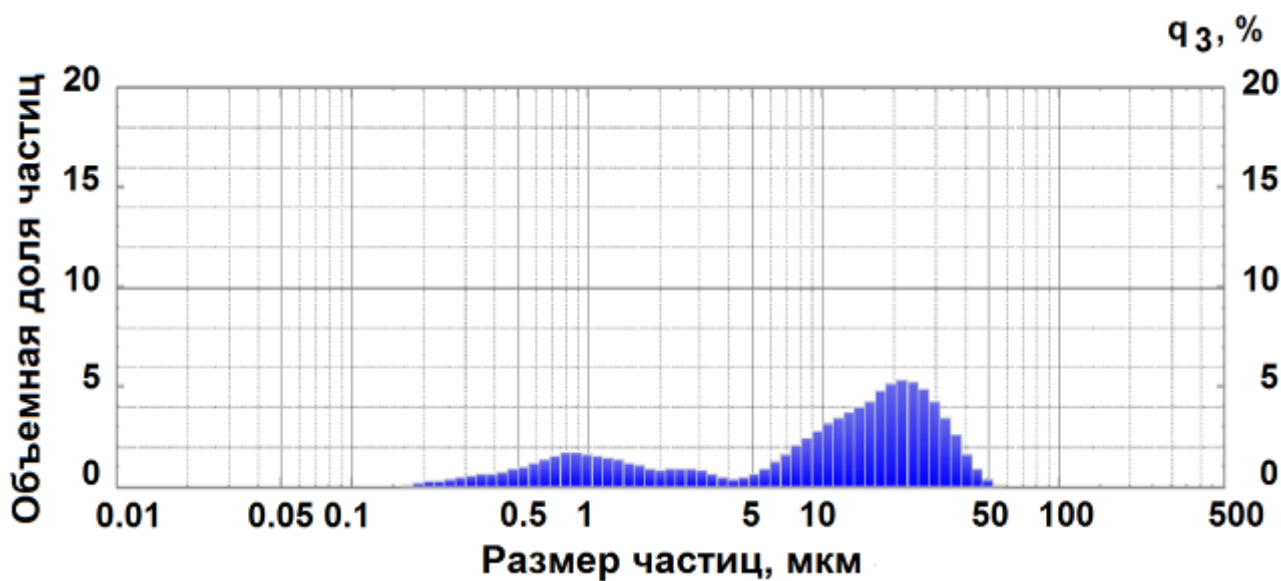


Рисунок 42 – Объемное дифференциальное распределения частиц исходной смеси реагентов Fe_2O_3 - TiO_2 - Li_2CO_3 до МА по размерам

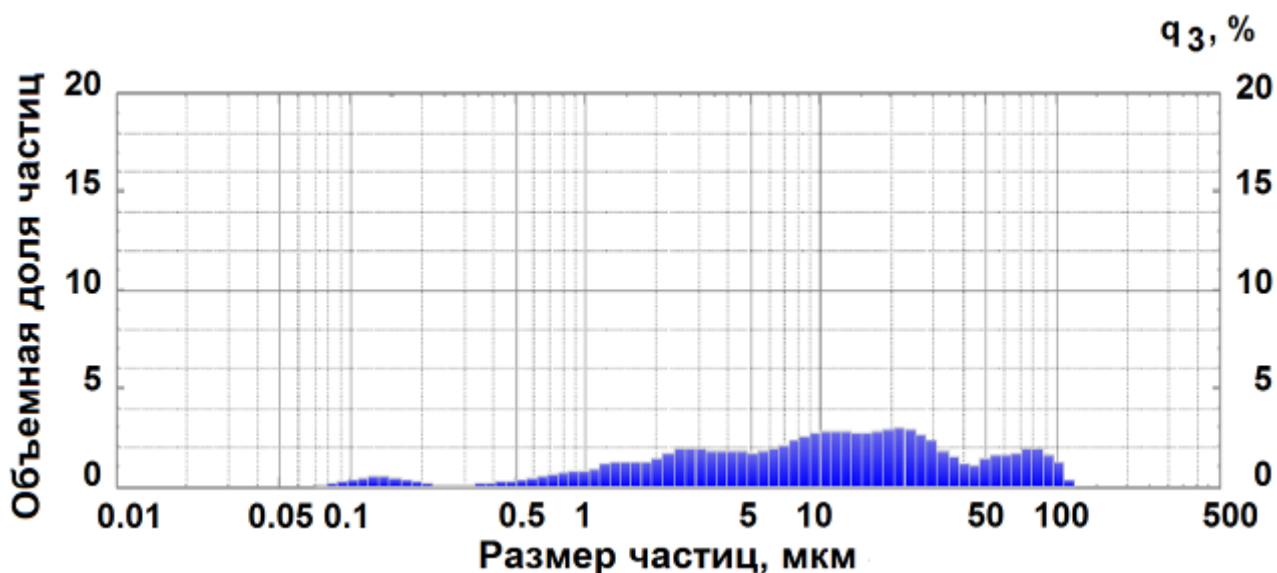


Рисунок 43 – Объемное дифференциальное распределения частиц исходной смеси реагентов Fe_2O_3 - TiO_2 - Li_2CO_3 после МА (60 мин) по размерам

Дифференциальное распределение представляет собой гистограмму, в которой высота столбика соответствует объемной доле фракции с размером частиц, лежащем в некотором интервале от d до $d+\Delta$. А интегральное распределение – кривая, в которой по оси абсцисс откладывается размер частиц d , а по оси ординат объемная доля частиц с размером менее d [52, с. 84].

Для описания распределений частиц по размерам наиболее широко используется значение D . Вычисление значений D для распределения частиц по размерам зависит от моделирования всех частиц как сфер, что весьма удобно использовать, когда большая часть частиц в образце относительно близка по форме к сфере, но может вызвать проблемы, когда эквивалентные диаметры должны использоваться для более произвольных частиц.

При исследовании частиц методом лазерной дифракции их средним размером является значение диаметра эквивалентной сферы. То есть частицы моделируются как сферы эквивалентного объема или массы [53].

Основные характеристики распределений частиц по размерам представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Характеристики распределения частиц по размерам

Образец	D_{10} , мкм	D_{50} , мкм	D_{90} , мкм
Fe_2O_3	0.48	12.12	25.60
Li_2CO_3	5.66	47.19	212.85
ZnO	0.93	3.11	14.59
TiO_2	0.35	0.95	1.88
Fe_2O_3 - ZnO - Li_2CO_3	0.39	9.56	24.62
МА (60 мин) Fe_2O_3 - ZnO - Li_2CO_3	0.91	12.77	68.27
Fe_2O_3 - TiO_2 - Li_2CO_3	0.71	12.64	30.53
МА (60 мин) Fe_2O_3 - TiO_2 - Li_2CO_3	0.99	10.11	60.59

Примечание: D_{10} , D_{50} и D_{90} обычно используются для представления средней точки и диапазона размеров частиц данного образца.

D_{10} – диаметр, определяющий границу, для которой интегральное значение объемной доли частиц, имеющих меньший диаметр, составляет 10 %, мкм.

D_{50} – диаметр, определяющий границу, для которой интегральное значение объемной доли частиц, имеющих меньший диаметр, составляет 50 % (средний диаметр частиц), мкм.

D_{90} – диаметр, определяющий границу, для которой интегральное значение объемной доли частиц, имеющих меньший диаметр, составляет 90 %, мкм [54].

Исходя из рисунка 36, было определено, что размеры частиц оксида железа характеризуются бимодальным распределением с широким размытым пиком в диапазоне от 0.2 до 5 мкм и более узким пиком в диапазоне от 5 до 40 мкм. Средний размер частиц оксида железа составил 12.12 мкм.

Распределение частиц по размерам для карбоната лития, представленное на рисунке 37 имеет три пика, общий диапазон которых от 3 до 300 мкм со средним размером частиц равным 47.19 мкм.

По рисунку 38 было определено, что оксид цинка характеризуется широким почти мономодальным распределением в диапазоне от 0.1 до 40 мкм. Средний размер частиц оксида цинка составил 3.11 мкм.

Распределение частиц по размерам для диоксида титана, представленное на рисунке 39 имеет два пика, иначе говоря, такое распределение является бимодальным. Первый незначительный пик лежит в диапазоне от 0.01 до 0.035 мкм, а второй – от 0.25 до 3 мкм. Средний размер частиц диоксида титана составил 0.95 мкм.

Для обеих немеханоактивированных смесей исходных реагентов распределение частиц по размерам (рис. 40, 42) имеет вид аналогичный распределению для оксида железа из-за преимущественного преобладания последнего в смесях.

Для механоактивированной смеси исходных реагентов Fe_2O_3 - ZnO - Li_2CO_3 заметно увеличение количества мелкодисперсных частиц в диапазоне от 0.5 до 5 мкм, а для смеси исходных реагентов Fe_2O_3 - TiO_2 - Li_2CO_3 от 1 до 5 мкм. Это связано с тем, что в результате измельчения металлические шары разбивают крупные частицы от 10 до 50 мкм превращая их в более мелкие. Однако при этом наблюдается увеличение крупнодисперсных частиц в диапазоне от 50 до 100 мкм (рис. 41, 43), что связано с образованием агломератов в результате механической активации.

Далее методом БЭТ были проведены измерения величины удельной поверхности по трем образцам для каждого состава. Полученные значения были занесены в таблицу 3.

Таблица 3 – Результаты исследования методом БЭТ

Наименование	Величина удельной поверхности, $S_{уд.}, \text{м}^2/\text{г}$	Среднее значение величины $S_{ср. уд.}, \text{м}^2/\text{г}$	$D, \text{мкм}$	Условия тренировки образцов
Fe_2O_3	8.74 8.71 8.72	8.72	0.1313	Тренировка проходила при нагревании образца в токе смеси газов (гелий+азот) при 120 °С в течение 30 минут
Li_2CO_3	1.58 1.49 1.53	1.53	1.8586	
ZnO	4.86 5.07 4.94	4,96	0.2156	
TiO_2	7.008 7.461 7.511	7.327	0.1936	
неМА $Fe_2O_3-ZnO-Li_2CO_3$	8.31 8.38 8.26	8.32	0.1506	
МА (60 мин) $Fe_2O_3-ZnO-Li_2CO_3$	24.82 24.87 24.78	24.82	0.0505	
неМА $Fe_2O_3-TiO_2-Li_2CO_3$	5.532 5.731 5.876	5.713	0.2355	
МА (60 мин) $Fe_2O_3-TiO_2-Li_2CO_3$	5.653 6.010 6.256	5.973	0.2252	

Средний размер частиц был определен при помощи уравнения [55]:

$$D = \frac{6}{\rho \cdot S_{ср. уд.}}, \quad (8)$$

где ρ – плотность образца (Fe_2O_3 – 5.242 г/см³, Li_2CO_3 – 2.11 г/см³, ZnO – 5.61 г/см³, TiO_2 – 4.23 г/см³);

$S_{ср. уд.}$ – среднее значение величины удельной поверхности.

Для определения плотности порошков литий-замещенных ферритов была использована следующая формула:

$$\rho_{\text{смеси иск. р.}} = \frac{m_{\text{смеси иск. р.}}}{\frac{m_{p1}}{\rho_{p1}} + \frac{m_{p2}}{\rho_{p2}} + \frac{m_{p3}}{\rho_{p3}}}. \quad (9)$$

Плотность смеси исходных реагентов $Fe_2O_3-ZnO-Li_2CO_3$ получилась равной 4.79 г/см^3 , а плотность смеси исходных реагентов $Fe_2O_3-TiO_2-Li_2CO_3$ – 4.46 г/см^3 .

Рассчитанные значения по формуле (8) были занесены в таблицу 3.

По данным, представленным в таблице 3, было замечено, что величина удельной поверхности увеличивается после механической активации, что обусловлено увеличением дефектности частиц и уменьшением их размера, что подтвердили рассчитанными данными.

3.4 Термический анализ

1. Синхронный термический анализ (СТА) исходной смеси реагентов $Fe_2O_3-ZnO-Li_2CO_3$ до и после механической активации в течение 60 минут был осуществлен при помощи термического анализатора STA 449 C Jupiter (Netzsch, Германия). Измерения проводились в воздушной атмосфере в режиме линейного нагрева со скоростью $(5 \div 50) ^\circ\text{C/мин}$ до температуры $800 ^\circ\text{C}$.

В результате проведения измерений были получены термогравиметрические (ТГ/ДТГ) и калориметрическая кривая (ДСК) для обеих смесей.

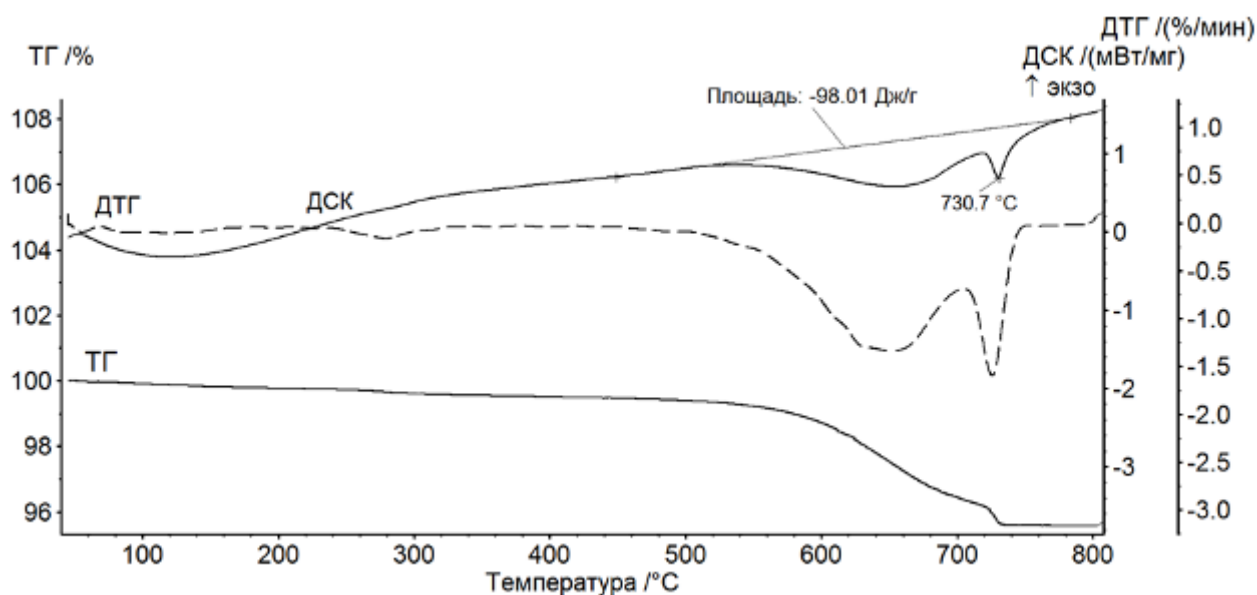


Рисунок 44 – ТГ/ДТГ/ДСК зависимости при нагреве до $800 ^\circ\text{C}$ исходной смеси реагентов $Fe_2O_3-ZnO-Li_2CO_3$ до МА

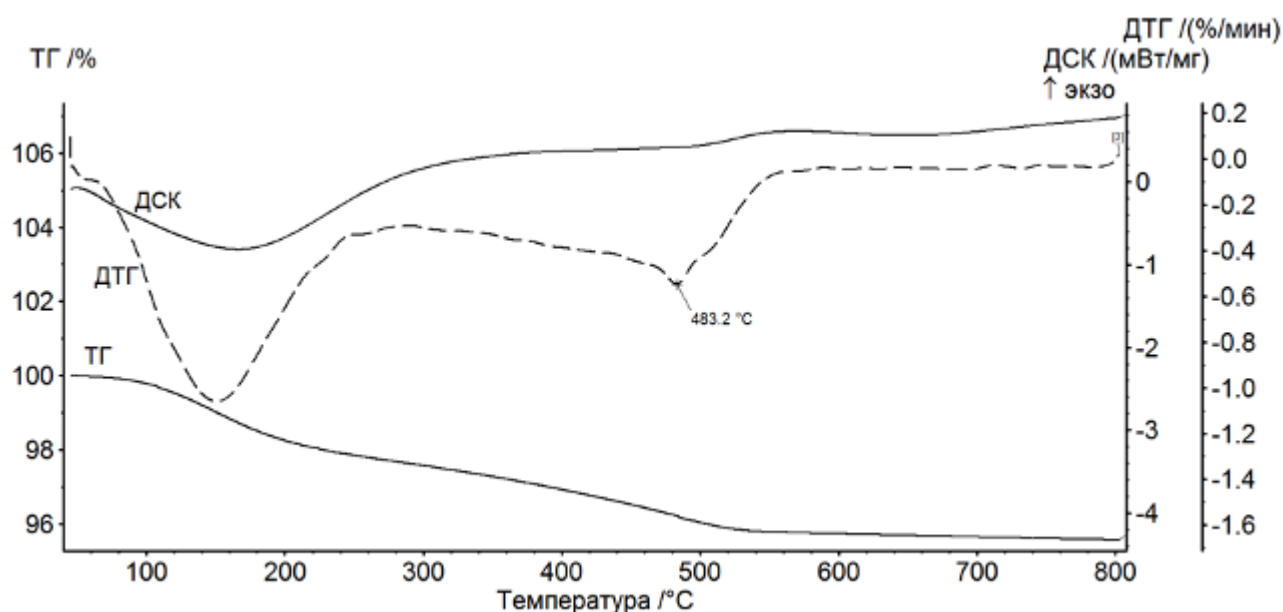


Рисунок 45 – ТГ/ДТГ/ДСК зависимости при нагреве до 800 °С исходной смеси реагентов Fe_2O_3 - ZnO - Li_2CO_3 после МА в течение 60 мин

На рисунке 44 представлены ТГ/ДТГ/ДСК зависимости при нагреве до 800 °С исходной смеси реагентов Fe_2O_3 - ZnO - Li_2CO_3 . Исходя из ДТГ кривой, было определено, что в процессе нагрева смеси происходят два значительных весовых спадов, характеризующихся двумя соответствующими пиками. По ТГ кривой было определено, что первый спад имеет размытый характер и начинается при температуре приблизительно равной 500 °С, что соотносится с эндотермическим пиком на ДСК кривой. В данном случае уменьшение массы связано с тем, что взаимодействие оксида железа с карбонатом лития сопровождается выделением углекислого газа, что подтверждается данными по масс-спектрометрии. Также по ТГ кривой было определено, что второй весовой спад имеет скачкообразный характер изменения и начинается при температуре приблизительно равной 730 °С. Такое резкое изменение массы связано с тем, что карбонат лития не успевает полностью разложиться и прореагировать с оксидом железа, поскольку температура пика соответствует температуре плавления карбоната лития (723 °С), что определяется на эндотермическом пике ДСК кривой.

На рисунке 45 представлены ТГ/ДТГ/ДСК зависимости при нагреве до 800 °С механоактивированной смеси реагентов Fe_2O_3 - ZnO - Li_2CO_3 . По ТГ кривой был отмечен один размытый весовой спад, начинающийся при температуре приблизительно равной 350 °С, которому соответствует небольшой эндотермический пик. Как и в исходной смеси, такой пик связан с тем, что взаимодействие оксида железа с карбонатом лития сопровождается выделением углекислого газа. Данное утверждение подтверждается данными по масс-спектрометрии.

В целом было отмечено, что ДТГ кривые обеих смесей имеют существенные отличия между собой.

В связи со всеми вышеперечисленными наблюдениями был сделан вывод, что механическая активация смесей исходных реагентов литий-замещенных ферритов приводит к повышению скорости образования таких ферритов.

2. Дилатометрический анализ для образцов из исходной и механоактивированной смеси реагентов Fe_2O_3 - ZnO - Li_2CO_3 был осуществлен при помощи высокотемпературного дилатометра DIL 402 C (Netzsch, Германия).

Измерения были проведены в воздушной атмосфере с потоком воздуха равным 20 мл/мин в режиме линейного нагрева до температуры 1100 °С при различных скоростях нагрева равных 2, 5 и 10 °С/мин с изотермической выдержкой в течение 1 часа. В результате такого анализа были получены кривые, представленные на рисунке 46, по которым производилась оценка уплотнения образцов в процессе спекания.

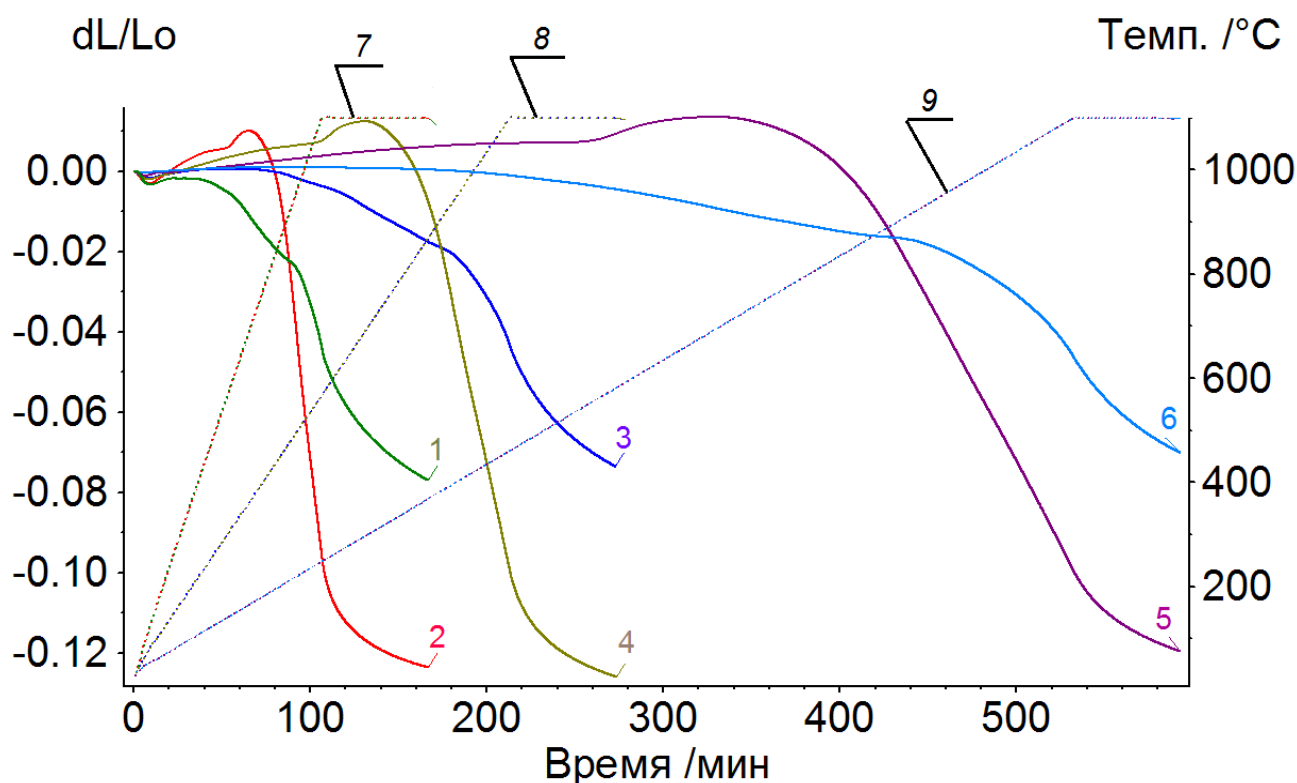


Рисунок 46 – Дилатометрические кривые спекания смеси реагентов Fe_2O_3 - ZnO - Li_2CO_3 при нагреве до 1100 °С с изотермической выдержкой в течение часа: 1 – образец №1: МА, V_n 10 °С/мин; 2 – образец №4: неМА, V_n 10 °С/мин; 3 – образец №2: МА, V_n 5 °С/мин; 4 – образец №5: неМА, V_n 5 °С/мин; 5 – образец 6: неМА, V_n 2 °С/мин; 6 – образец №3: МА, V_n 2 °С/мин; 7 – температурные условия спекания для кривых 1 и 2; 8 – температурные условия спекания для кривых 3 и 4; 9 – температурные условия спекания для кривых 5 и 6

На оси ординат дилатометрических кривых отложено dL/L_0 – относительное удлинение, где L_0 – начальная длина образца.

По всем дилатометрическим кривым было отмечено, что спекание литий-цинкового феррита носит многостадийный характер.

Основное уплотнение образцов из исходной смеси Fe_2O_3 - ZnO - Li_2CO_3 приходится на неизотермическую стадию нагрева, начиная с температуры приблизительно равной 730 °С и заканчивая температурой приблизительно равной 1100 °С. В результате спекания образцов из исходной смеси относительная усадка получилась приблизительно равной 0.12. При этом у всех

трех образцов незначительно увеличивалось относительное удлинение приблизительно на 0.01. Максимальный пик такого удлинения пришелся на температурный диапазон приблизительно равный 550-730 °С.

Для образцов из механоактивированной смеси $Fe_2O_3-ZnO-Li_2CO_3$ значительное уплотнение начинает происходить при температуре приблизительно равной 950 °С, при этом в результате спекания относительная усадка получилась приблизительно равной 0.75.

Экспериментальные кривые показывают, что образцы из механоактивированной смеси обеспечивают большую усадку при скорости нагрева 10 °С, а образцы из исходной смеси при скорости нагрева 5 °С.

Из вышеперечисленного был сделан вывод, что кривые спекания исходной и механоактивированной смеси $Fe_2O_3-ZnO-Li_2CO_3$ имеют радикальные различия в характере уплотнения.

Также для исследуемых образцов была рассчитана плотность по геометрическим параметрам до и после их спекания. Для расчета плотности была использована формула, представленная ниже:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{m}{\pi \frac{d^2}{4} h}, \quad (10)$$

где ρ – плотность образца;

V – объем образца;

d – диаметр образца;

h – высота образца.

Далее полученные данные были занесены в таблицу 4.

Таблица 4 – Результаты исследования плотности образцов

	Fe_2O_3 - ZnO - Li_2CO_3 (МА g60 60 мин)			Fe_2O_3 - ZnO - Li_2CO_3 (не МА)		
№ образца	1	2	3	4	5	6
d , мм	9.15	9.11	9.14	9.07	9.1	9.12
h , мм	2	2.02	2.01	2.24	2.24	2.27
m , г	0.397	0.398	0.396	0.394	0.395	0.395
ρ , г/см ³	3.02	3.024	3.004	2.724	2.713	2.665
После дилатометрического анализа						
T_n , °C	1100					
T_v , мин	60					
V_n , °C/мин	10	5	2	10	5	2
d , мм	8.18	8.19	8.26	8.03	8.01	8.03
h , мм	1.81	1.84	1.85	1.95	1.97	1.99
ρ , г/см ³	4.176	4.108	3.997	3.992	3.981	3.921

Из представленных в таблице 4 данных видно, что наибольшим значением плотности обладают образцы из механоактивированной смеси. При этом наибольшая разница между плотностями образцов из механоактивированной смеси и образцов из исходной смеси была достигнута при скорости нагрева равной 10 °C.

В ходе исследования было определено, что образцы из исходной смеси уплотнились больше по сравнению с образцами из механоактивированной смеси, при этом плотность образцов из исходной смеси изменилась больше относительно образцов из механоактивированной смеси. Это связано с тем, что линейные размеры образцов из механоактивированной смеси изменились меньше по сравнению с образцами из исходной смеси, поскольку образцы из механоактивированной смеси изначально были плотнее образцов из исходной смеси, что соответствует данным таблицы 4.

Исходя из всего вышеперечисленного, был сделан вывод, что механическая активация влияет как на скорость спекания образцов, так и на их плотность.

4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

4.1 Предпроектный анализ

4.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования

Потенциальными потребителями результатов исследования являются заводы порошковой металлургии, НПО и НИИ.

Отрасль применения: порошковая металлургия.

Основными сегментами данного рынка являются крупные, средние и мелкие компании металлообработки.

В таблице 5 приведены основные сегменты рынка по следующим критериям: вид деятельности компании-заказчика и направление деятельности.

Таблица 5 – Карта сегментирования рынка

		Направление деятельности	
		Производство радиотехнического оборудования, используя ферритовые образцы	Исследование характеристик ферритовых образцов
Вид деятельности компании	НПО	+	+
	Заводы порошковой металлургии	+	
	НИИ		+

4.1.2 Анализ конкурентных технических решений

Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения позволяет провести оценку сравнительной эффективности научной разработки и определить направления для ее будущего повышения. Для этого была составлена оценочная карта, приведенная в таблице 6.

Таблица 6 – Оценочная карта для сравнения конкурентных технических разработок

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы			Конкурентоспособность		
		Б _ф	Б _{к1}	Б _{к2}	К _ф	К _{к1}	К _{к2}
1	2	3	4	5	6	7	8
Технические критерии оценки ресурсоэффективности							
1. Спрос на исследование	0.1	4	3	5	0.4	0.3	0.5
2. Надежность	0.1	4.5	5	4	0.45	0.5	0.4
3. Энергоэкономичность	0.05	5	3	3	0.25	0.15	0.15
4. Безопасность исследования	0.1	3.5	4.5	4	0.35	0.45	0.4
5. Простота исследования	0.1	2.5	2	1.5	0.25	0.2	0.15
6. Функциональная мощность (предоставляемые возможности)	0.25	4.5	5	5	1.125	1.25	1.25
Экономические критерии оценки эффективности							
7. Цена	0.1	1.5	1	1.5	0.15	0.1	0.15
8. Финансовая эффективность исследования	0.2	3	2	2.5	0.6	0.4	0.5
Итого	1	28.5	25.5	26.5	3.575	3.35	3.5

Анализ конкурентных технических решений определялся по формуле:

$$K = \sum V_i \cdot B_i, \quad (11)$$

где K – конкурентоспособность научной разработки или конкурента;

V_i – вес показателя (в долях единицы);

B_i – бал i -го показателя.

Таким образом, конкурентоспособность научно-исследовательской работы составила 3.575, в то время как двух других аналогов 3.35 и 3.5 соответственно. Результаты показывают, что данная научно-исследовательская работа является конкурентоспособной и имеет преимущества по таким показателям как энергоэкономичность, простота исследования и финансовая эффективность исследования.

4.1.3 SWOT-анализ

SWOT – Strengths (сильные стороны), Weaknesses (слабые стороны), Opportunities (возможности) и Threats (угрозы) – представляет собой комплексный анализ научно-исследовательского проекта. SWOT-анализ применяют для исследования внешней и внутренней среды проекта.

Он проводится в несколько этапов.

1. Первый этап заключается в описании сильных и слабых сторон проекта, в выявлении возможностей и угроз для реализации проекта, которые проявились или могут появиться в его внешней среде.

Сильные стороны – это ресурсы или возможности, которыми располагает руководство проекта и которые могут быть эффективно использованы для достижения поставленных целей.

Слабые стороны – недостаток, упущение или ограниченность научно-исследовательского проекта, препятствующие достижению его целей.

Возможности включают в себя любую предпочтительную ситуацию в настоящем или будущем, возникающую в условиях окружающей среды проекта.

Угроза представляет собой любую нежелательную ситуацию, тенденцию или изменение в условиях окружающей среды проекта, которые имеют разрушительный или угрожающий характер для его конкурентоспособности в настоящем или будущем. В качестве угрозы может выступать барьер, ограничение или что-либо еще, что может повлечь за собой проблемы, разрушения, вред или ущерб, наносимый проекту.

В таблице 7 представлен результат первой ступени в матричной форме.

Таблица 7 – Матрица SWOT

	<u>Сильные стороны</u> <u>научно-</u> <u>исследовательского</u> <u>проекта:</u> С1. Экономичность и энергоэффективность исследования. С2. Простота исследования в сравнении с аналогами. С3. Более низкая стоимость. С4. Наличие бюджетного финансирования. С5. Наличие опытного руководителя.	<u>Слабые стороны</u> <u>научно-</u> <u>исследовательского</u> <u>проекта:</u> Сл1. Отсутствие компании, способной построить производство исходя из исследования. Сл2. Отсутствие некоторого необходимого оборудования для контроля характеристик. Сл3. Медленный процесс вывода на рынок.
<u>Возможности:</u> В1. Использование инновационной инфраструктуры ТПУ. В2. Появление дополнительного спроса на новую технологию. В3. Повышение стоимости конкурентных разработок.	V1B2C3, B2B3C3, V1B3C3	B2B3Cл1Cл2
<u>Угрозы:</u> У1. Отсутствие спроса на новые технологии производства. У2. Развитая конкуренция технологий производства. У3. Несвоевременное финансовое обеспечение научного исследования со стороны государства.	У1У3C1C2C3	У2У3Cл3

2. Второй этап состоит в выявлении соответствия сильных и слабых сторон научно-исследовательского проекта внешним условиям окружающей среды.

Результаты, представленные в табличной форме (табл. 8 – табл. 11), призваны помочь выявить степень необходимости проведения стратегических изменений. Каждый символ в таблице обозначает степень соответствия.

Таблица 8 – Интерактивная матрица проекта (1)

		Сильные стороны проекта				
		C1	C2	C3	C4	C5
Возможности проекта	B1	-	-	+	+	+
	B2	0	+	+	-	-
	B3	+	-	+	0	-

Таблица 9 – Интерактивная матрица проекта (2)

		Слабые стороны проекта		
		Сл1	Сл2	Сл3
Возможности проекта	B1	0	+	0
	B2	+	-	+
	B3	+	-	+

Таблица 10 – Интерактивная матрица проекта (3)

		Сильные стороны проекта				
		C1	C2	C3	C4	C5
Угрозы проекта	У1	+	+	+	-	0
	У2	+	+	+	-	-
	У3	-	-	-	+	-

Таблица 11 – Интерактивная матрица проекта (4)

		Слабые стороны проекта		
		Сл1	Сл2	Сл3
Угрозы проекта	У1	-	-	0
	У2	+	0	+
	У3	-	0	+

В результате были получены сильно коррелирующие параметры:

1) B1C3C4C5, B2C2C3, B3C1C3 => B1B2C3, B2B3C3, B1B3C3

2) B1Сл2, B2Сл1Сл3, B3Сл1Сл3 => B2B3Сл1Сл2

3) У1C1C2C3, У2C1C2C3, У3C4 => У1У3C1C2C3

4) $У2Сл1Сл3, У3Сл3 \Rightarrow У2У3Сл3$

Исходя из этих данных, были получены наиболее выгодные направления реализации проекта.

3. Полученные корреляции были внесены в таблицу 7, что позволило говорить о ней как об итоговой матрице, так как в ней описаны основные решения научно-исследовательского проекта.

Результаты SWOT-анализа учитываются при разработке структуры работ, выполняемых в рамках научно-исследовательского проекта.

4.2 Планирование управления научно-исследовательского проекта

4.2.1 Структура работ в рамках научного исследования

Планирование комплекса предполагаемых работ осуществляется в следующем порядке:

- определение структуры работ в рамках научного исследования;
- определение участников каждой работы;
- установление продолжительности работ;
- построение графика проведения научных исследований.

В данном разделе был составлен перечень этапов и работ в рамках проведения научного исследования, проведено распределение исполнителей по видам работ. Для данной магистерской диссертации порядок составления этапов и работ, распределение исполнителей по данным видам работ приведен в таблице 12.

Таблица 12 – Перечень этапов, работ и распределение исполнителей

Основные этапы	№ раб	Содержание работ	Должность исполнителя
Разработка технического задания	1	Составление и утверждение технического задания	Руководитель
Выбор направления исследований	2	Подбор и изучение материалов по теме	Студент
	3	Выбор направления исследований	Руководитель
	4	Календарное планирование работ по теме	Руководитель, лаборант
Теоретические и экспериментальные исследования	5	Подготовка образцов для экспериментов	Студент
	6	Проведение экспериментов	Прочие сотрудники
Обобщение и оценка результатов	7	Расшифровка данных и сравнение с имеющимися показателями	Студент
Оформления отчета по НИР	8	Составление пояснительной записки	Студент

4.2.2 Определение трудоемкости выполнения работ

Трудовые затраты в большинстве случаев образуют основную часть стоимости разработки, поэтому важным моментом является определение трудоемкости работ каждого из участников научного исследования.

Трудоемкость выполнения научного исследования оценивается экспертным путем в человеко-днях и носит вероятностный характер, т.к. зависит от множества трудно учитываемых факторов. Для определения ожидаемого (среднего) значения трудоемкости $t_{ожі}$ была использована следующая формула:

$$t_{ожі} = \frac{3t_{mini} + 2t_{maxi}}{5}, \quad (12)$$

где $t_{ожі}$ – ожидаемая трудоемкость выполнения i -ой работы чел.-дн.;

t_{mini} – минимально возможная трудоемкость выполнения заданной i -ой работы (оптимистическая оценка: в предположении наиболее благоприятного стечения обстоятельств), чел.-дн.;

t_{maxi} – максимально возможная трудоемкость выполнения заданной i -ой работы (пессимистическая оценка: в предположении наиболее неблагоприятного стечения обстоятельств), чел.-дн.

Исходя из ожидаемой трудоемкости работ, была определена продолжительность каждой работы в рабочих днях T_p (учитывая параллельность выполнения работ несколькими исполнителями) по формуле, представленной ниже:

$$T_{pi} = \frac{t_{ожі}}{ч_i}, \quad (13)$$

где T_{pi} – продолжительность одной работы, раб. дн.;

$t_{ожі}$ – ожидаемая трудоемкость выполнения одной работы, чел.-дн.;

$ч_i$ – численность исполнителей, выполняющих одновременно одну и ту же работу на данном этапе, чел.

4.2.3 Разработка графика проведения научного исследования

Так при выполнении выпускных квалификационных работ студенты в основном становятся участниками сравнительно небольших по объему научных тем. В связи с этим наиболее удобным и наглядным является построение ленточного графика проведения научных работ в форме диаграммы Ганта.

Диаграмма Ганта – горизонтальный ленточный график, на котором работы по теме представляются протяженными во времени отрезками, характеризующимися датами начала и окончания выполнения данных работ. Для удобства построения графика, длительность каждого из этапов работ из рабочих дней следует перевести в календарные дни. Для этого была использована следующая формула:

$$T_{ki} = T_{pi} \cdot k_{\text{кал}}, \quad (14)$$

где T_{ki} – продолжительность выполнения i -й работы в календарных днях;
 T_{pi} – продолжительность выполнения i -й работы в рабочих днях;
 $k_{\text{кал}}$ – коэффициент календарности.

Коэффициент календарности был определен по следующей формуле:

$$k_{\text{кал}} (1.478) = \frac{T_{\text{кал}}}{T_{\text{кал}} - T_{\text{вых}} - T_{\text{пр}}}, \quad (15)$$

где $T_{\text{кал}}$ – количество календарных дней в году;
 $T_{\text{вых}}$ – количество выходных дней в году;
 $T_{\text{пр}}$ – количество праздничных дней в году.

В 2017 году 365 календарных дней: из них выходных/праздничных – 118, а рабочих – 247.

В 2018 году 365 календарных дней: из них выходных/праздничных – 118, а рабочих – 247.

Рассчитанные значения в календарных днях по каждой работе T_{ki} округлялись до целого числа. Все рассчитанные значения были сведены в таблицу 13.

Таблица 13 – Временные показатели проведения научного исследования

Название работы	Трудоемкость работ									Исполнители	Длительность работ в рабочих днях, T_{pi}			Длительность работ в календарных днях, T_{ki}				
	t_{min} , чел-дни			t_{max} , чел-дни			$t_{ож}$, чел-дни				Исп. 1	Исп. 2	Исп. 3	Исп. 1	Исп. 2	Исп. 3		
	Исп. 1	Исп. 2	Исп. 3	Исп. 1	Исп. 2	Исп. 3	Исп. 1	Исп. 2	Исп. 3									
Составление и утверждение технического задания	2	2	2	7	7	7	4	4	4	Руководитель			4	4	4	6	6	6
Подбор и изучение материалов по теме	8	8	8	15	15	15	10.8	10.8	10.8	Студент			10.8	10.8	10.8	16	16	16
Выбор направления исследований	5	5	5	9	9	9	6.6	6.6	6.6	Руководитель			6.6	6.6	6.6	10	10	10
Календарное планирование работ по теме	2	2	2	6	6	6	3.6	3.6	3.6	Руковод.-студ.			1.8	1.8	1.8	3	3	3
Подготовка образцов для экспериментов	9	7	11	12	13	19	10.2	9.4	14.2	Студент			10.2	9.4	14.2	16	14	21
Проведение экспериментов	20	22	19	36	38	40	26.4	28.4	27.4	Прочие сотрудники			26.4	28.4	27.4	40	42	41
Расшифровка данных и сравнение с имеющимися показателями	14	12	16	23	18	22	17.6	14.4	18.4	Студент			17.6	14.4	18.4	27	22	28
Составление пояснительной записки	25	36	20	45	55	40	33	43.6	28	Студент.			33	43.6	28	49	65	42

На основе таблицы 13 был построен календарный план-график. График строится для максимального по длительности исполнения работ в рамках научно-исследовательского проекта с разбивкой по месяцам и декадам (10 дней) за период времени, отведенный на написание магистерской диссертации.

Таблица 14 – Календарный план график проведения НИР по теме

№ работ	Вид работ	Исполнители	T _{кi} , кал. дни	Продолжительность выполнения работ																							
				Октябрь			Ноябрь			Декабрь			Февраль			Март			Апрель			Май					
				1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3			
1	Составление ТЗ	Руководитель	6		■																						
2	Изучение материалов	Студент	16			□																					
3	Выбор направления	Руководитель	10				■																				
4	Планирование работ	Руковод.-студ.	3				■	□																			
5	Подготовка образцов	Студент	14					□																			
6	Проведение экспериментов	Прочие сотрудники	42							■	■	■	■	■													
7	Расшифровка данных	Студент	22											□	□												
8	Пояснительная записка	Студент	65													□	□	□	□	□	□	□	□				

■ – руководитель; ■ – прочие сотрудники; □ – студент.

4.2.4 Бюджет научно-технического исследования

1) Расчет материальных затрат НТИ

Данная статья включает стоимость всех материалов, используемых при разработке проекта:

- приобретаемые со стороны сырье и материалы, необходимые для создания научно-технической продукции;
- покупные материалы, используемые в процессе создания научно-технической продукции для обеспечения нормального технологического процесса и для упаковки продукции или расходуемых на другие производственные и хозяйственные нужды (проведение испытаний, контроль, содержание, ремонт и эксплуатация оборудования, зданий, сооружений, других основных средств и прочее), а также запасные части для ремонта оборудования, износа инструментов, приспособлений, инвентаря, приборов, лабораторного оборудования и других средств труда, не относимых к основным средствам, износ спецодежды и других малоценных и быстроизнашивающихся предметов;
- покупные комплектующие изделия и полуфабрикаты, подвергающиеся в дальнейшем монтажу или дополнительной обработке;
- сырье и материалы, покупные комплектующие изделия и полуфабрикаты, используемые в качестве объектов исследований (испытаний) и для эксплуатации, технического обслуживания и ремонта изделий – объектов испытаний (исследований);

Расчет материальных затрат осуществлялся по следующей формуле:

$$З_m = (1 + k_T) \cdot \sum_{i=1}^m Ц_i \cdot N_{расхi}, \quad (16)$$

где k_T – коэффициент, учитывающий транспортно-заготовительные расходы;

m – количество видов материальных ресурсов, потребляемых при выполнении научного исследования;

$Ц_i$ – цена приобретения единицы i -го вида потребляемых материальных ресурсов (руб./шт., руб./кг, руб./м, руб./м² и т.д.);

$N_{расхi}$ – количество материальных ресурсов i -го вида, планируемых к использованию при выполнении научного исследования (шт., кг, м, м² и т.д.).

Транспортно-заготовительные расходы принимаются в пределах от 3 до 5 процентов от стоимости материалов. Материальные затраты, необходимые для данной разработки были занесены в таблицу 15.

Таблица 15 – Материальные затраты

Наименование	Единица измерения	Количество			Цена за ед., руб.			Затраты на материалы (З _м), руб.		
		Исп. 1	Исп. 2	Исп. 3	Исп. 1	Исп. 2	Исп. 3	Исп. 1	Исп. 2	Исп. 3
Бумага	лист	60	80	70	1	0.9	1.5	63	75.6	110.25
Картридж для принтера	шт.	1	1	1	1000	1000	1000	1050	1050	1050
Карбонат лития	кг	0.01	0.01	0.01	660	700	600	6.93	7.35	6.3
Оксид железа	кг	0.1	0.1	0.1	280	330	360	29.4	34.65	27.8
Оксид цинка	кг	0.005	0.005	0.005	590	650	550	3.1	3.42	2.89
Диоксид титана	кг	0.005	0.005	0.005	222	260	176	1.17	1.37	0.93
Итого								1153.6	1172.39	1198.17

2) Расчет затрат на специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ

В данную статью включают все затраты, связанные с приобретением специального оборудования (приборов, контрольно-измерительной аппаратуры, стендов, устройств и механизмов), необходимого для проведения работ по конкретной теме.

Определение стоимости спецоборудования производится по действующим прейскурантам, а в ряде случаев по договорной цене. Расчет затрат по данной статье был занесен в таблицу 16.

Таблица 16 – Расчет бюджета затрат на приобретение оборудования для научных работ

Название оборудования	Количество единиц оборудования			Цена единицы оборудования, тыс. руб.			Общая стоимость оборудования, тыс. руб.		
	Исп. 1	Исп. 2	Исп. 3	Исп. 1	Исп. 2	Исп. 3	Исп. 1	Исп. 2	Исп. 3
Прибор синхронного термического анализа STA 449 C Jupiter	1	1	1	10000	10000	10000	11500	11500	11500
Высокоточные весы	1	1	1	105	55	30	120.75	63.25	34.5
Пресс гидравлический ручной ПГр-10	1	1	1	84	92	88	96.6	105.8	101.2
Активатор планетарного фрикционного типа АГО-2С	1	1	1	100	250	500	115	287.5	575
Дилатометр DIL 402С	1	1	1	11000	11000	11000	12650	12650	12650
Итого							24482.35	24606.55	24860.7

При приобретении спецоборудования необходимо учесть затраты по его доставке и монтажу в размере 15 процентов от его цены. Стоимость оборудования, используемого при выполнении конкретного НТИ и имеющегося в данной научно-технической организации, учитывается в калькуляции в виде амортизационных отчислений.

3) Основная заработная плата исполнителей темы

В настоящую статью включается основная заработная плата научных и инженерно-технических работников, рабочих макетных мастерских и опытных производств, непосредственно участвующих в выполнении работ по данной теме. Величина расходов по заработной плате определяется исходя из трудоемкости выполняемых работ и действующей системы окладов и тарифных ставок. В состав основной заработной платы включается премия, выплачиваемая ежемесячно из фонда заработной платы. Расчет основной заработной платы в итоге был сведен в таблице 17.

Таблица 17 – Расчет основной заработной платы

№ работ	Наименование этапов	Исполнители по категориям	Трудоемкость, чел.-дн.			Заработная плата, приходящаяся на один чел.-дн., тыс. руб.			Всего заработная плата по тарифу (окладам), тыс. руб.		
			Исп. 1	Исп. 2	Исп. 3	Исп. 1	Исп. 2	Исп. 3	Исп. 1	Исп. 2	Исп. 3
1	Составление и утверждение технического задания	Руководитель	4	4	4	2.70738	2.70738	2.70738	10.8295 2	10.8295 2	10.8295 2
2	Подбор и изучение материалов по теме	Студент	10.8	10.8	10.8	0.19778	0.19556	0.196	2.13603	2.11205	2.1168
3	Выбор направления исследований	Руководитель	6.6	6.6	6.6	2.70738	2.70738	2.70738	17.8687 1	17.8687 1	17.8687 1
4	Календарное планирование работ по теме	Руководитель, студент	3.6	3.6	3.6	2.90516	2.90294	2.90338	10.4585 8	10.4505 9	10.4521 7
5	Подготовка образцов для экспериментов	Студент	10.2	9.4	14.2	0.19778	0.19556	0.196	2.01736	1.83827	2.7832
6	Проведение экспериментов	Прочие сотрудники	26.4	28.4	27.4	-	-	-	-	-	-
7	Расшифровка данных и сравнение с имеющимися показателями	Студент	17.6	14.4	18.4	0.19778	0.19556	0.196	3.48093	2.81607	3.6064
8	Составление пояснительной записки	Студент	33	43.6	28	0.19778	0.19556	0.196	6.52674	8.52642	5.488
Итого									53.3178 7	54.4416 3	53.1448

Статья включает основную заработную плату работников, непосредственно занятых выполнением НИИ, (включая премии, доплаты) и дополнительную заработную плату:

$$Z_{\text{зп}} = Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}, \quad (17)$$

где $Z_{\text{осн}}$ – основная заработная плата;

$Z_{\text{доп}}$ – дополнительная заработная плата (исходя из Положения об оплате труда в Томском политехническом университете (в редакции дополнительного соглашения № 5 от 02.06.2014 г.)).

Основная заработная плата руководителя (лаборанта) была рассчитана по следующей формуле:

$$Z_{\text{осн}} = T_p \cdot Z_{\text{дн}}, \quad (18)$$

где $Z_{\text{осн}}$ – основная заработная плата одного работника;

T_p – продолжительность работ, выполняемых научно-техническим работником, раб. дн.;

$Z_{\text{дн}}$ – среднедневная заработная плата работника, руб.

Среднедневная заработная плата была рассчитана по формуле:

$$Z_{\text{дн}} = \frac{Z_m \cdot M}{F_d}, \quad (19)$$

где Z_m – месячный должностной оклад работника, руб.;

M – количество месяцев работы без отпуска в течение года;

F_d – действительный годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала, раб. дн.

Таблица 18 – Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель			Студент		
	И1	И2	И3	И1	И2	И3
Календарное число дней	19	19	19	111	120	110
Количество нерабочих дней	5	5	5	36	38	35
Потери рабочего времени	-	-	-	-	-	-
Количество месяцев работы без отпуска в течение года	0.63	0.63	0.63	3.7	4	3.(6)7
Действительный годовой фонд рабочего времени	14	14	14	75	82	75

Месячный должностной оклад работника:

$$З_{\text{м}} = З_{\text{тс}} \cdot (1 + k_{\text{пр}} + k_{\text{д}}) \cdot k_{\text{р}}, \quad (20)$$

где $З_{\text{тс}}$ – заработная плата по тарифной ставке, руб.;

$k_{\text{пр}}$ – премиальный коэффициент, равный 0.3;

$k_{\text{д}}$ – коэффициент доплат и надбавок составляет примерно 0.2-0.5;

$k_{\text{р}}$ – районный коэффициент, равный 1.3 (для Томска).

Таблица 19 – Расчет основной заработной платы

Исполнители	З _{тс} , тыс. руб.	k _{пр}	k _д	k _р	З _м , тыс. руб.	З _{дн} , тыс. руб.	T _р , раб. дн.	З _{осн} , тыс. руб.
Руководитель	28.92494	0.3	0.3	1.3	60.16388	2.70738	14	37.90332
Студент	2.37225	0.3	0	1.3	4.009	0.19778	75	14.8335
						0.19556	82	16.03592
						0.196	75	14.7
Итого З _{осн}								52.73682
								53.93924
								52.60332

4) Дополнительная заработная плата научно-производственного персонала

Дополнительная заработная плата научно-производственного персонала составляет в среднем 12% от суммы основной заработной платы.

В таблице 20 представлена заработная плата рабочей группы проекта.

Таблица 20 – Заработная плата исполнителей ВКР

Заработная плата	Руководитель			Студент		
	Исп. 1	Исп. 2	Исп. 3	Исп. 1	Исп. 2	Исп. 3
Основная зарплата	37903.32			14833.5	16035.92	14700
Дополнительная	4548.4			1780.02	1924.31	1764
Итого	42451.72			16613.52	17960.23	16464
Итого $З_{\text{зп}}$						59065.24
						60411.95
						58915.72

5) Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления)

В данной статье расходов отражаются обязательные отчисления по установленным законодательством Российской Федерации нормам органам государственного социального страхования (ФСС), пенсионного фонда (ПФ) и медицинского страхования (ФФОМС) от затрат на оплату труда работников.

Величина отчислений во внебюджетные фонды определяется исходя из следующей формулы:

$$З_{внеб} = k_{внеб} \cdot (З_{осн} + З_{доп}), \quad (21)$$

где $k_{внеб}$ – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды (пенсионный фонд, фонд обязательного медицинского страхования и пр.).

На 2018 г. в соответствии с НК РФ Глава 34 Страховые взносы (ст. 425, 426) общая ставка страховых взносов составляет по-прежнему 30%.

Таблица 21 – Отчисления во внебюджетные фонды

Исполнитель	Основная заработная плата, тыс. руб		
	Исп. 1	Исп. 2	Исп. 3
Руководитель	42.45172	42.45172	42.45172
Студент	16.61352	17.96023	16.46408
Коэффициент отчислений во внебюджетные фонды	0.3		
Итого			
Исполнение 1	17.7198		
Исполнение 2	18.12359		
Исполнение 3	17.67472		

б) Формирование бюджета затрат научно-исследовательского проекта

Рассчитанная величина затрат научно-исследовательской работы (темы) является основой для формирования бюджета затрат проекта, который при формировании договора с заказчиком защищается научной организацией в качестве нижнего предела затрат на разработку научно-технической продукции.

Таблица 22 – Расчет бюджета затрат НТИ

Наименование статьи	Сумма, тыс. руб.			Примечание
	Исп. 1	Исп. 2	Исп. 3	
1. Материальные затраты НТИ	1.1536	1.17239	1.19817	
2. Затраты на спецоборудование для научных работ	24482.35	24606.55	24860.7	
3. Затраты по основной и дополнительной заработной плате исполнителей темы	59.06524	60.41195	58.91572	
4. Отчисления во внебюджетные фонды	17.7198	18.12359	17.67472	
5. Контрагентные расходы	30	30	30	Затраты на проведение экспериментов в др. лаб.
6. Накладные расходы	47.25219	48.32956	47.13258	80% от ст. 3
7. Бюджет затрат НТИ	24637.54083	24764.58749	25015.62119	Сумма ст. 1-6

5 Социальная ответственность

Объектами исследования являются смеси исходных реагентов литий-цинкового и литий-титанового феррита.

Для приготовления смесей и последующих исследований необходимы смеси исходных реагентов литий-замещенных ферритовых порошков, планетарная мельница АГО-2С, пресс гидравлический ручной ПГр-10, рентгеновский дифрактометр ARL X'TRA фирмы Thermo Fisher Scientific, сканирующий электронный микроскоп TM-3000 фирмы HITACHI, дифракционный анализатор размеров частиц SALD-7101 фирмы SHIMADZU, БЭТ-анализатор удельной поверхности SORBI-M фирмы ЗАО «МЕТА», термический анализатор STA 449 C Jupiter фирмы Netzsch, высокотемпературный дилатометр DIL 402 C фирмы Netzsch а также ПК.

5.1 Производственная безопасность

Для выявления опасных и вредных производственных факторов использовался ГОСТ 12.0.003-2015 «Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Опасные и вредные производственные факторы. Классификация».

В таблице 23 представлены опасные и вредные факторы, возникающие при приготовлении и анализе свойств смеси исходных реагентов литий-замещенных ферритов.

Таблица 23 – Опасные и вредные факторы, возникающие при приготовлении и анализе свойств смеси исходных реагентов литий-замещенных ферритов

Источник фактора, наименование видов работ	Факторы (по ГОСТ 12.0.003-2015)		Нормативные документы
	Вредные	Опасные	
1. Механическая активация смесей исходных реагентов в планетарной мельнице	1. Повышенный уровень шума 2. Повышенный уровень вибрации	1. Электрический ток 2. Нагретая поверхность барабанов мельницы	СН 2.2.4/2.1.8.562-96 ГОСТ 12.1.029-80 СН 2.2.4/2.1.8.566-96 ГОСТ Р 12.1.019-2009 СанПиН 2.2.4.3359-16 ГОСТ ИЕС 61140-2012
2. Одностороннее холодное прессование порошка при помощи гидравлического ручного пресса	-	Механическое воздействие при высоком давлении	-
3. Проведение РФА с помощью рентгеновского дифрактометра	Повышенный уровень ионизирующего излучения	Электрический ток	ГОСТ 12.4.217-2001 ГОСТ ИЕС 61140-2012
4. Проведение СЭМ при помощи сканирующего электронного микроскопа	Повышенный уровень ионизирующего излучения	Электрический ток	ГОСТ 12.4.217-2001 ГОСТ ИЕС 61140-2012
5. Проведение лазерной дифракции при помощи дифракционного анализатора размеров частиц	Повышенный уровень лазерного излучения	Электрический ток	ГОСТ Р 8.777-2011 ГОСТ ИЕС 60825-4-2014 ГОСТ ИЕС 61140-2012 СанПиН 2.2.4.3359-16 ГОСТ 12.1.040-83

Продолжение таблицы 23

Источник фактора, наименование видов работ	Факторы (по ГОСТ 12.0.003-2015)		Нормативные документы
	Вредные	Опасные	
6. Проведение метода БЭТ при помощи БЭТ-анализатора удельной поверхности	Повышенный уровень электромагнитного излучения	Электрический ток	ГОСТ ИЕС 61140-2012 СанПиН 2.2.4.3359-16
7. Проведение термического анализа при помощи термического анализатора и дилатометра	Повышенный уровень электромагнитного излучения	Электрический ток	ГОСТ ИЕС 61140-2012 СанПиН 2.2.4.3359-16
8. Обработка полученных данных при помощи ПС	Повышенный уровень электромагнитного излучения	Электрический ток	СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 ГОСТ ИЕС 61140-2012 СанПиН 2.2.4.3359-16
9. Рабочая зона в лаборатории	1. Недостаточная освещенность 2. Отклонение параметров микроклимата от нормативных	Электрический ток	СП 52.13330.2016 ГОСТ 12.1.005–88 СанПиН 2.2.4.548-96 СанПиН 2.2.4.3359-16 ГОСТ ИЕС 61140-2012
11. Порошок исходных реагентов литий-замещенных ферритов	Повышенное содержание химических веществ, поступающих через органы дыхания	-	ГОСТ 12.1.007-76 ГОСТ 12.1.005-88

Поскольку в работе анализируются экспериментальные данные, которые в основном проводятся в других подразделениях НИ ТПУ, то далее подробно

рассмотрены только все возможные вредные и опасные факторы, которые могут возникнуть во время приготовления, активации и прессования порошков исходных реагентов литий-замещенных ферритов.

5.1.1 Анализ выявленных вредных факторов, возникающих при приготовлении смеси исходных реагентов литий-замещенных ферритов

Объектами исследования являются порошки смеси исходных реагентов литий-замещенных ферритов. Необходимые реагенты перемешивают между собой, далее механически активируют в планетарной мельнице АГО-2С, а затем часть проб прессуют при помощи пресса гидравлического ручного ПГр-10 для проведения экспериментальных исследований. Соответственно при этом следует рассмотреть такие вредные факторы как освещенность, повышенная или пониженная температура воздуха рабочей зоны, повышенный уровень шума и вибраций при механической активации порошка в мельнице, а также повышенное содержание химических веществ, в данном случае исходных реагентов, поступающих через органы дыхания. А также такие опасные факторы как электрический ток, нагретая поверхность барабанов мельницы, а также механическое воздействие при высоком давлении при работе с ручным гидравлическим прессом ПГр-10.

Недостаточная освещенность

Процесс создания, механической активации и прессования порошков не являются работой, при которой требуется высокая освещенность. Поэтому исходя из свода правил СП 52.13330.2016 "Естественное и искусственное освещение" (таблица 4.1), было определено, что разряд работы в данном случае V_B для которого требуется освещенность в 200 лк при системе общего освещения.

Повышенная или пониженная температура воздуха рабочей зоны

Микроклимат производственных помещений – это климат внутренней среды этих помещений, который определяется действующими на организм сочетаниями температуры, влажности и скорости движения воздуха, а также

температуры окружающих поверхностей. Оптимальные микроклиматические условия обеспечивают общее и локальное ощущение теплового комфорта в течение 8-часовой рабочей смены, не вызывают отклонений в состоянии здоровья и создают предпосылки для высокой работоспособности.

Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны должны соответствовать ГОСТ 12.1.005-88 «Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны». Оптимальные и допустимые нормы температуры, относительной влажности и скорости движения воздуха приведены в таблице 24 для категории Ib, к ней относятся работы с интенсивностью энергозатрат 121-150 ккал/ч (140-174 Вт), производимые сидя, стоя или связанные с ходьбой и сопровождающиеся некоторым физическим напряжением.

Таблица 24 – Оптимальные и допустимые нормы микроклимата в рабочей зоне производственных помещений (по ГОСТ 12.1.005-88)

Период года	Температура, °С					Оптимальная влажность, %		Скорость движения, м/с	
	Оптимальная	Допустимая на рабочих местах				Оптимальная	Допустимая не более	Оптимальная не более	Допустимая не более
		Верхняя		Нижняя					
		Пост.	Не пост.	Пост.	Не пост.				
Холодный	22-24	25	26	21	18	40-60	75	0,1	0,1
Теплый	23-25	28	30	22	20	40-60	70	0,1	0,1

Микроклимат комнаты можно поддерживать на оптимальном уровне системой водяного центрального отопления, естественной вентиляцией, а также дополнительным прогревом в холодное время года.

Повышенный уровень шума

Шум – звуковые колебания в диапазоне слышимых частот, способные оказать вредное воздействие на безопасность и здоровье работника.

Шум на рабочем месте оказывает раздражающее влияние на работника, повышает его утомляемость, а при выполнении задач, требующих внимания и сосредоточенности, способен привести к росту ошибок и увеличению продолжительности выполнения задания. Длительное воздействие шума влечет тугоухость работника вплоть до его полной глухоты. Внезапные шумы высокой интенсивности, даже кратковременные (взрывы, удары и т.п.), могут вызвать как острые нейросенсорные эффекты (головокружение, звон в ушах, снижение слуха), так и физические повреждения (разрыв барабанной перепонки с кровотечением, поражения среднего уха и улитки).

Нормы шума должны соответствовать СН 2.2.4/2.1.8.562-96 «Санитарные нормы. Шум на рабочих местах, в помещениях жилых, общественных зданий и на территории жилой застройки».

Оценка шума на рабочем месте заключается в сопоставлении результата измерения нормируемой величины с гигиеническим нормативом и принятия на основе этого решения о соответствии или несоответствии условий труда на данном рабочем месте безопасным с точки зрения шумового воздействия на работника.

Во время механической активации порошка феррита работает планетарная мельница, которая издает шум. В данном случае этот шум в лаборатории является непостоянным и его характеристикой является эквивалентный (по энергии) уровень звука, измеряемый в дБ. Эквивалентный уровень звука на рабочих местах для легкой физической трудовой деятельности и напряженности легкой степени равны 80 дБ по СН 2.2.4/2.1.8.562-96 таблица 1. Но при этом в СН 2.2.4/2.1.8.562-96 дополнительно отмечено под таблицей 1 в примечании, что для колеблющегося во времени и прерывистого шума максимальный уровень звука не должен превышать 110 дБ.

Уровень шума у планетарной мельницы АГО-2С составляет от 100 до 115 дБ.

Защита от шума и уменьшение его действия на организм к минимуму в данном случае представляет собой уход лаборанта из помещения во время

работы мельницы-активатора. Также в случае необходимости у лаборанта должно быть такое средство индивидуальной защиты как противошумные вкладыши, перекрывающие наружный слуховой проход или прилегающие к нему. Возможны другие методы и средства борьбы с шумом, представленные в ГОСТ 12.1.029-80 «Средства и методы защиты от шума».

Повышенный уровень вибраций

Вибрация – физический фактор, действие которого определяется передачей человеку механической энергии от источника колебаний; основными характеристиками вибрации являются амплитуда смещения, скорость и ускорение.

Общепринятым является деление вибраций на общие и локальные.

Общая вибрация – колебание всего тела, передающееся с рабочего места.

Локальная вибрация – приложение колебаний только к ограниченному участку поверхности организма.

На производстве распространены оба вида вибрации: локальная – через руки (чаще всего при работе с ручными машинами), общая (по всему телу) – при положении сидя или стоя на рабочем месте (у машины и технологического оборудования).

Влияние общей вибрации на организм человека:

Исследования особенностей механического эффекта общей вибрации показали следующее. Тело человека благодаря наличию мягких тканей, костей, суставов, внутренних органов представляет собой сложную колебательную систему, механическая реакция которой зависит от параметров вибрационного воздействия. При частоте менее 2 Гц тело отвечает на общую вибрацию как жесткая масса. На более высоких частотах тело реагирует как колебательная система с одной или несколькими степенями свободы, что проявляется в резонансном усилении колебаний на отдельных частотах. Для сидящего человека резонанс находится на частотах 4-6 Гц, в положении стоя обнаружены

2 резонансных пика: в 5 и 12 Гц. Собственная частота колебаний таза и спины – 5 Гц, а системы грудь-живот – 3 Гц.

При длительном воздействии общей вибрации возможны механические повреждения тканей, органов и различных систем организма (особенно при возникновении резонанса собственных колебаний тела и внешних воздействий). Вот почему механическое воздействие вибрацией часто ведет к возникновению многообразных патологических реакций у водителей грузовых машин, трактористов, летчиков и т. д.

Нормы вибрации должны соответствовать СН 2.2.4/2.1.8.566-96 «Санитарные нормы. Производственная вибрация, вибрация в помещениях жилых и общественных зданий».

Гигиеническая оценка вибрации, которая воздействует на человека на рабочем месте производится следующими методами: частотным (спектральным) анализом нормируемого параметра; интегральной оценкой по частоте нормируемого параметра; интегральной оценкой с учетом времени вибрационного воздействия по эквивалентному (по энергии) уровню нормируемого параметра. На основе гигиенической оценки делается вывод о соответствии или несоответствии условий труда на данном рабочем месте безопасным с точки зрения вибрационного воздействия на работника.

Вовремя механоактивации мельница является не только источником шума, но и источником общей вибрации, а ее характеристикой является эквивалентный (по энергии) корректирующий уровень вибраций, рассчитываемый путем усреднения фактических уровней виброскорости (или виброускорения) с учетом времени действия каждого по следующей формуле:

$$L_{\text{экв}} = 10 \lg \frac{1}{T} (t_1 \cdot 10^{0,1L_1} + t_2 \cdot 10^{0,1L_2} + \dots + t_n \cdot 10^{0,1L_n}), \quad (22)$$

где L_1, L_2, \dots, L_n – уровни виброскорости (или виброускорения), действующие в течение времени t_1, t_2, \dots, t_n ;

$T = t_1 + t_2 + \dots + t_n$ – общее время действия вибрации в мин или ч.

Поскольку вибрация от мельницы АГО-2С является общей технологической вибрацией, то предельно допустимые величины нормируемых параметров вибрации рабочих мест при длительности вибрационного воздействия 480 мин (8 ч) следует определять, используя таблицу 8 СН 2.2.4/2.1.8.566-96.

Методы и средства защиты от производственной вибрации следует выбирать, основываясь на ГОСТ 26568-85 «Вибрация. Методы и средства защиты». В данном случае защитой от вибрации является уход лаборанта-исследователя из лабораторной комнаты во время работы мельницы.

Повышенное содержание химических веществ

По ГОСТ 12.1.005-88 "Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны" были определены предельно допустимые концентрации (ПДК) смесей исходных реагентов литий-замещенных ферритов в воздухе рабочей зоны. Оксид цинка ZnO : ПДК 0.5 мг/м^3 , преимущественное агрегатное состояние в условиях производства – а (аэрозоль), класс опасности – II; Диоксид титана TiO_2 : ПДК 10 мг/м^3 , преимущественное агрегатное состояние в условиях производства – а (аэрозоль), класс опасности – IV, особенности действия на организм – Ф (аэрозоли преимущественно фиброгенного действия).

В случаях, когда ПДК химических веществ превышает допустимые нормы, необходимо проведение специальных мероприятий по очистке воздуха рабочей зоны. Если за счет выбора технологических процессов обеспечить соблюдение допустимых норм не удастся, то используют различные системы вентиляции и кондиционирования воздуха.

В данном случае персоналу, который работает с ферритовыми порошками необходимо при себе иметь такие средства индивидуальной защиты как халат, очки, перчатки и респиратор.

5.1.2 Анализ выявленных опасных факторов, возникающих при приготовлении смеси исходных реагентов литий-замещенных ферритов

При работе с планетарной мельницей есть риск нагрева барабанов, поэтому крайне важно использование охлаждающей системы. Охлаждающей жидкостью в данном случае является вода. Если перед работой эту систему не включить, существует опасность перегрева. Барабаны могут нагреться до температуры, опасной для человека и поэтому следует перед началом работы убедиться в том, что охлаждающая система включена и исправно работает, и только после этого начать эксперимент.

Также перед началом работы с мельницей следует проверить соединения всех контактов и убедиться в отсутствии нарушения целостности защитного покрытия питательных узлов.

При работе с прессом ПГр-10 присутствует вероятность получения травмы в результате механического воздействия. Прессование порошка в «таблетки» методом одностороннего холодного прессования происходит при давлении 200 МПа, поэтому для того, чтобы избежать травм требуется, чтобы руки лаборанта были далеко от создающего давление элемента в момент прессования.

При работе с мельницей также присутствует вероятность такого опасного фактора как электрический ток, поскольку у мельницы АГО-2С напряжение питания 380 В. Основная защита от поражения электрическим током представляет собой одну или несколько мер предосторожности, которые при нормальных условиях исключают контакт с опасными частями, находящимися под напряжением. Все необходимые меры предосторожности от поражения электрическим током подробно описаны в ГОСТ IEC 61140-2012. «Защита от поражения электрическим током. Общие положения безопасности установок и оборудования».

5.2 Экологическая безопасность

Для приготовления смесей литий-замещенных ферритов следует использовать приспособления для перемешивания оксидов металлов между собой. В процессе приготовления небольшая часть образца остается на ступке, стенках чашки и на сите. Данные остатки смываются водой при мытье приспособлений, и попадают в трубопроводную систему. Из-за этого порошок может попасть в почву и в подземные воды.

В ГН 2.1.5.1315-03 «Гигиенические нормы. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования» ПДК лития в воде равно 0.03 мг/л (класс опасности 2 – высоко опасные, лимитирующий показатель вредности: с.-т. – санитарно-токсикологический), цинка – 1 мг/л (класс опасности 3 – умеренно опасные, лимитирующий показатель вредности: общ. – общесанитарный), титана – 0.1 мг/л (класс опасности 3 – умеренно опасные, лимитирующий показатель вредности: общ. – общесанитарный) и железа – 0.3 или 1 мг/л (класс опасности 3 – умеренно опасные, лимитирующий показатель вредности: орг. окр. – придает воде окраску). Превышение же ПДК может оказать пагубное влияние на употребляющих такую воду людей, скот и растения.

В ГН 2.1.7.2041-06 «Гигиенические нормы. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве» ПДК цинка в почве равно 23,0 мг/кг (лимитирующий показатель вредности: транслокационный). Превышение же ПДК может оказать пагубное влияние на растения, а, следовательно, на людей и скот, потребляющих загрязненные растения.

Для защиты поверхностных вод от загрязнения предусматриваются следующие экозащитные мероприятия:

1. Развитие безотходных и безводных технологий, внедрение систем оборотного водоснабжения – создание замкнутого цикла использования

производственных и бытовых сточных вод, когда сточные воды все время находятся в обороте, и попадание их в поверхностные водоемы исключено.

2. Очистка сточных вод.

3. Очистка и обеззараживание поверхностных вод, используемых для водоснабжения и других целей.

Главным загрязнителем поверхностных вод являются сточные воды, поэтому разработка и внедрение эффективных методов очистки сточных вод является актуальной и экологически важной задачей.

5.3 Безопасность в чрезвычайных ситуациях

Чрезвычайные ситуации относятся к совокупности опасных событий или явлений, приводящих к нарушению безопасности жизнедеятельности.

Основными причинами возникновения чрезвычайных ситуаций являются, во-первых, внутренние, к которым относятся: сложность технологий, недостаточная квалификация персонала, проектно-конструкторские недоработки, физический и моральный износ оборудования, низкая трудовая и технологическая дисциплина. Во-вторых, внешние чрезвычайные ситуации, – это стихийные бедствия, неожиданное прекращение подачи электроэнергии, воды, технологических продуктов и т.д.

Пожарная безопасность

Пожарная безопасность предусматривает обеспечение безопасности людей и сохранения материальных ценностей предприятия на всех стадиях его жизненного цикла. Основными системами пожарной безопасности являются системы предотвращения пожара и противопожарной защиты, включая организационно-технические мероприятия.

Пожарная безопасность в лаборатории должна обеспечиваться в соответствии с требованиями Федерального Закона о пожарной безопасности № 69-ФЗ от 21.12.1994 г., правилами противопожарного режима в Российской Федерации (утв. Постановлением Правительства РФ от 25 апреля 2012 г. №

390) и другими нормативно-правовыми актами по организации и обеспечению ПБ.

Исходя из установленной номенклатуры обозначений зданий по степени пожароопасности, анализируемое в данной работе помещение относится в категории Г.

Среди организационных и технических мероприятий, осуществляемых для устранения возможности пожара, выделяют следующие меры:

- использование только исправного оборудования;
- проведение периодических инструктажей по пожарной безопасности;
- назначение ответственного за пожарную безопасность помещений предприятия;
- издание приказов по вопросам усиления пожарной безопасности
- отключение электрооборудования, освещения и электропитания по окончании работ;
- курение в строго отведенном месте;
- содержание путей и проходов для эвакуации людей в свободном состоянии.

В лабораторной комнате должны висеть огнетушители, а также силовой щит, который позволяет мгновенно обесточить все оборудование. На видном месте в коридорах должны быть вывешены инструкции и обязанности сотрудников и план эвакуации в случае пожара.

При возникновении пожара необходимо немедленно сообщить о нем руководителю работ (зав. лабораторией), который в свою очередь обязан:

- немедленно сообщить о пожаре по телефону 101, 112, 01, назвав адрес, место возникновения пожара, фамилию;
- принять меры по эвакуации сотрудников, отключению электроэнергии, в помещениях (здании), где произошел пожар;
- приступить к тушению пожара имеющимися на рабочих местах средствами пожаротушения;

– организовать встречу подразделений пожарной охраны и по прибытию доложить старшему должностному лицу пожарной охраны (руководителю тушения пожара) о наличии людей в опасной зоне, сведения об очаге пожара, принятых мерах.

5.4 Правовые и организационные мероприятия обеспечения безопасности

5.4.1 Специальные (характерные для рабочей зоны исследователя) правовые нормы трудового законодательства

К самостоятельной работе с планетарной мельницей и ручным гидравлическим прессом допускаются лица не моложе 18 лет, прошедшие ежегодное медицинское обследование (в соответствии с приказом Минздравсоцразвития России от 12.04.2011 г № 302Н "Об утверждении перечней вредных и (или) опасных производственных факторов и работ, при выполнении которых проводятся обязательные предварительные и периодические медицинские осмотры (обследования), и Порядка проведения обязательных предварительных и периодических медицинских осмотров (обследований) работников, занятых на тяжелых работах и на работах с вредными и (или) опасными условиями труда"), вводный инструктаж, первичный инструктаж, обучение и стажировку на рабочем месте, проверку знаний требований охраны труда, а также имеющие группу по электробезопасности не ниже I и соответствующую квалификацию согласно тарифно-квалификационного справочника. Продолжительность рабочего дня не должна превышать 8 часов при 40-часовой рабочей неделе.

5.4.2 Организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны исследователя

Рабочее место является первичным звеном производства, которое представляет собой определенный участок производственной площади цеха,

предназначенный для выполнения одним рабочим порученной работы, специально приспособленный и технически оснащенный в соответствии с характером этой работы. От того, насколько правильно и рационально будет организовано рабочее место, зависит безопасность и производительность труда. Как правило, каждое рабочее место оснащено основным и вспомогательным оборудованием и соответствующим инструментом. Отсутствие на рабочем месте удобного вспомогательного или нерациональное расположение, захламленность создают условия для возникновения травматизма.

В данном случае рабочее место было оборудовано столом и стулом лаборанта, столом с гидравлическим прессом ПГр-10, планетарной мельницей-активатором АГО-2С, стеллажом с приспособлениями и исходными реагентами, а также раковиной.

При работе должны быть предусмотрены перерывы длительностью 20 мин через 1-2 ч после начала работы, длительностью 30 мин примерно через 2 часа после обеденного перерыва, при этом обеденный перерыв длительностью не менее 40 мин находится примерно в середине рабочего дня. Перерывы должны использоваться для активного отдыха.

Заключение

При разработке магистерской диссертации была проанализирована литература по ферритам, механической активации, а также по методам, позволяющим оценить структурные свойства и реакционную способность ферритовых порошков.

В ходе выполнения работы было проведено исследование влияния механической активации в планетарной мельнице на структурные свойства и реакционную способность смесей исходных реагентов литий-замещенных ферритов. Микроструктура смесей была исследована методом сканирующей электронной микроскопии, средний размер частиц был получен при помощи метода лазерной дифракции и метода Брюнера, Эммета, Тейлера, реакционная способность смесей оценивалась при помощи термического анализа, а фазовый состав был определен при помощи рентгенофазового анализа.

Рентгенофазовый анализ позволил определить, что состав исходных смесей литий-замещенных ферритов сохраняется и реакций в процессе механической активации не происходит. Но при этом происходит уменьшение кристаллических фаз, изменение размеров кристаллитов и искажения решеток по причине соударения и истирания в процессе механической активации.

По микрофотографиям смесей исходных реагентов литий-замещенных ферритов было определено, что в результате механической активации происходит увеличение среднего размера агломератов с 10 до 13 мкм и их уплотнение по сравнению с агломератами немеханоактивированных смесей. Также было отмечено, что в результате механической активации частицы карбоната лития измельчились и равномерно распределились по всей шихте, что привело к тому, что диффузия между оксидом железа и карбонатом лития стала происходить быстрее.

Методом лазерной дифракции было определено, что у смеси исходных реагентов литий-цинкового феррита после механической активации увеличилось количество мелкодисперсных частиц в диапазоне от 0.5 до 5 мкм,

а для смеси исходных реагентов литий-титанового феррита от 1 до 5 мкм. Однако при этом наблюдалось увеличение крупнодисперсных частиц в диапазоне от 50 до 100 мкм, что связано с образованием агломератов в результате механической активации.

Методом БЭТ было определено, что величина удельной поверхности смесей литий-замещенных ферритов увеличивается после механической активации, что обусловлено увеличением дефектности частиц и уменьшением их размера, что было подтверждено расчетами.

Также был проведен термический анализ смесей исходных реагентов литий-цинкового феррита, как до МА, так и после, заключающийся в измерении термогравиметрических (ТГ/ДТГ) и калориметрической кривой (ДСК) в одной системе и дилатометрических кривых.

По ТГ-кривой исходной смеси было определено, что при температуре приблизительно равной 500 °С происходит весовой спад, а для механоактивированной – при 350 °С. Уменьшение массы связано с тем, что взаимодействие оксида железа с карбонатом лития сопровождается выделением углекислого газа. Также по ТГ-кривой исходной смеси было определено скачкообразное изменение веса при температуре приблизительно равной 730 °С, связанное с тем что карбонат лития не успел прореагировать с оксидом железа, и стал плавиться, поскольку температура пика соответствует температуре его плавления. Из чего следует, что механическая активация смеси исходных реагентов литий-цинкового феррита приводит к повышению скорости образования литиевых ферритов.

По дилатограммам было определено, что основное уплотнение образцов из исходной смеси реагентов литий-цинкового феррита приходится на неизотермическую стадию нагрева (730 - 1100 °С). А для образцов из механоактивированной смеси значительное уплотнение начинает происходить при температуре приблизительно равной 950 °С. В результате спекания образцов из исходной смеси относительная усадка получилась приблизительно равной 0.12, а для образцов из механоактивированной смеси – 0.75. Также по

расчетам было определено, что плотность образцов из механоактивированной смеси больше по сравнению с образцами из исходной смеси.

Исходя из всего вышеперечисленного, был сделан вывод, что механоактивация смеси приводит к диспергированию частиц, их вторичной агрегации и уплотнению, а также к повышению реакционной способности, при этом состав смесей остается неизменным и никаких реакций в результате механической активации не происходит.

Список публикаций студента

1. Яруллина А.Р. Исследование влияния механической активации исходных реагентов на дисперсность ферритовых порошков / А.Р. Яруллина, Е.Н. Лысенко // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. – 2016. – Т. 16. – № 3. – С. 112-115.
2. Яруллина А.Р. Микроструктурный анализ прекурсоров для получения литиевых ферритов / А.Р. Яруллина, Е.Н. Лысенко // Sibtest 2017: Сборник тезисов Всероссийской молодежной научной школы по инновациям в неразрушающем контроле SibTest. – 2017. – С. 47-48.
3. Яруллина А.Р. Микроструктурный анализ механоактивированной смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{Li}_2\text{CO}_3$ для получения литиевых ферритов / А.Р. Яруллина, Е.В. Николаев, Е.Н. Лысенко // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. – 2017. – Т. 17. – № 2. – С. 286-289.
4. Яруллина А.Р. Исследование методом БЭТ влияния механической активации прекурсоров на дисперсность порошков литий-цинкового феррита / А.Р. Яруллина // Ресурсоэффективные системы в управлении и контроле: взгляд в будущее: сборник научных трудов V Международной конференции школьников, студентов, аспирантов, молодых ученых. – Томск: ТПУ – 2016 – Т. 1 – С. 248-251.
5. Shevelev S.A. Influence of metallic additives on manganese ferrites sintering / S.A. Shevelev, P.A. Luchnikov, A.R. Yarullina // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2018. – Vol. 289 – 012016, 5 p. – doi:10.1088/1757-899X/289/1/012016

Список использованных источников

1. Меньшова С.Б. Ферриты – изделия стратегического значения / С.Б. Меньшова, Р.М. Вергазов, В.Г. Андреев // Труды Международного симпозиума «Надежность и качество». – 2008. – Т. 1 – С. 16-19.
2. Устинов А. Ферритовые материалы для устройств СВЧ-электроники. Основные критерии выбора / А. Устинов, В. Кочемасов, Е. Хасьянова // Электроника: наука, технология, бизнес. – 2015. – №8. – С. 86-92.
3. Харинская М. Микроволновые ферритовые материалы. Ну, как без них СВЧ-приборам обойтись! / М. Харинская // Электроника: наука, технология, бизнес. – 2000. – №1. – С. 24-27.
4. Конструкционные и электротехнические материалы: Учеб. Для учащихся электротехн. спец. техникумов / В.Н. Бородулин, А.С. Воробьев, С.Я. Попов и др. – М.: Высш. шк., 1990. – 296 с.
5. Smit J. Ferrites: Physical Properties of Ferrimagnetic Oxides in Relation to their Technical Applications / J. Smit, H.P.J. Wijn. – Eindhoven: Philips Technical Library, 1959. – 369 p.
6. Ферриты [Электронный ресурс] – М.: Советская энциклопедия, 1969-1978. URL: http://enc-dic.com/enc_sovet/Ferrit-93532 – свободный. – Загл. с экрана. – Яз. Рус. Дата обращения 15.05.2018 г.
7. Chapter 1. Introduction, types and applications of ferrites [Электронный ресурс] / Birajdar A. A. Shodhganga: a reservoir of Indian theses. – URL: http://shodhganga.inflibnet.ac.in/bitstream/10603/78861/6/06_chapter%201.pdf – свободный. – Загл. с экрана. – Яз. Англ. Дата обращения: 10.05.2018.
8. Молчанов В.И. Активация минералов при измельчении / В.И. Молчанов, О.Г. Селезнева, Е.Н. Жирнов. – М.: Недра, 1988. – 208 с.
9. Новый справочник химика и технолога. Часть 1: Процессы и аппараты химических технологий / Островский Г.М., Абиев Р.Ш., Биленко Л.Ф. и др. – СПб.: Профессионал, 2007. – 841 с.

10. Synthesis of nanostructured material by mechanical milling and study on structural property modifications in $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ / N.H. Vasoya, L.H. Vanpariya, P.N. Sakariya et al. // *Ceramics International*. – 2010. – Vol. 36. – P. 947–954.

11. Ehrhardt H. Structural evolution of ball-milled ZnFe_2O_4 / H. Ehrhardt, S.J. Campbell, M. Hofmann // *Journal of Alloys and Compounds* – 2002. – Vol. 339. – P. 255–260.

12 Hajalilou A. A comparative study of in-situ mechanochemically synthesized $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrite nanoparticles in the $\text{MnO}/\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ and $\text{MnO}_2/\text{Zn}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ systems / A. Hajalilou, M. Hashim, M. Taghi Masoudi // *Ceramics International* – 2015. – Vol. 41. – P. 8070-8079.

13. Домкин К.И. Оптические методы определения размеров мелкодисперсных материалов / К.И. Домкин, В.А. Трусков, В.Г. Недорезов // Труды Международного симпозиума «Надежность и качество». – 2011. – Т.2. – С. 154–158.

14. ОФС.1.2.1.0008.15 Определение распределения частиц по размеру методом лазерной дифракции света [Электронный ресурс]: Государственная фармакопея РФ. XIII издание. Том 1. / Федеральная электронная медицинская библиотека. – URL: http://193.232.7.120/feml/clinical_ref/pharmacopoeia_1_html/HTML/#544 – свободный. – Загл. с экрана. – Яз. Рус. Дата обращения 19.05.2018 г.

15. Курс лекций "Нанотехнология в электротехнических и радиоэлектронных материалах" [Электронный ресурс] / Научно-образовательный центр по направлению "Нанотехнологии" НИУ "МЭИ". – URL: http://nano.mpei.ac.ru/Ru/study/lecture_4/Pages/default.aspx – свободный. – Загл. с экрана. – Яз. Рус. Дата обращения 16.05.2018 г.

16. Лекция 2. Взаимодействие электронного пучка с образцом [Электронный ресурс] / НИТУ «МИСиС». – URL: <http://www.ism-data.misis.ru/index.php/lectures-rem/2-interaction> – свободный. – Загл. с экрана. – Яз. Рус. Дата обращения: 18.05.2018 г.

17. Растровая электронная микроскопия (РЭМ). [Электронный ресурс] / ПИМаш, Межкафедральная учебно-научная лаборатория "ФТИЭМ". – URL: <http://elmic.narod.ru/microscopy02.html> – свободный. – Загл. с экрана. – Яз. Рус. Дата обращения: 18.05.2018 г.

18. Лекция 7. Пробоподготовка в РЭМ [Электронный ресурс] / НИТУ «МИСиС». – URL: <http://www.ism-data.misis.ru/index.php/lectures-rem/7-prepare> – свободный. – Загл. с экрана. – Яз. Рус. Дата обращения: 18.05.2018 г.

19. Никитин Ю.И. Методы, приборы и результаты определения удельной поверхности алмазных порошков / Ю.И. Никитин, Г.А. Петасюк // Сверхтвердые материалы. – 2008. – № 1. – С. 77-93

20. Ткаченко С.И. Определение удельной поверхности пористых материалов методами БЭТ и Арановича: лабораторная работа / С.И. Ткаченко, А.Ю. Хоменко. – М.: МФТИ, 2014. – 47 с.

21. Михеева Е.В. Физическая и коллоидная химия: Учебное пособие для студентов ИГНД очного и заочного обучения / Е.В. Михеева, Н.П. Пикула. – Томск: Изд-во ТПУ, 2009. – 267 с.

22. Пальтиель Л.Р. Коллоидная химия: Учебное пособие / Л.Р. Пальтиель, Г.С. Зенин, Н.Ф. Волынец. – СПб.: СЗТУ, 2004. – 68 с.

23. Brunauer S. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers/ S. Brunauer, P.H. Emmet, E. Teller // J. Amer. Chem. Soc. – 1938. – Vol. 60, № 2. – P. 309-319.

24. Дисциплина. Методы тестирования эксплуатационных характеристик наноматериалов. [Электронный ресурс] / Лямина Г. В. – URL: http://portal.tpu.ru:7777/SHARED/1/LYAMINA/uchebnaya_rabota/Tab2/LecturesPart3.pdf – свободный. – Загл. с экрана. – Яз. Рус. Дата обращения: 12.05.2018 г.

25. Термические методы анализа [Электронный ресурс] / БГТУ. – URL: <https://www.belstu.by/Portals/0/userfiles/74/Termicheskie-metodi-analiza.pdf> – свободный. – Загл. с экрана. – Яз. Рус. Дата обращения: 12.05.2018 г.

26. Термогравиметрия наноуглеродных пленок [Электронный ресурс] / Московский государственный университет им. Ломоносова М. В. Физический факультет. Кафедра физики полимеров и кристаллов. – 2010. – 23 с. – URL:

http://nano.msu.ru/files/systems/4_2010/practical/01_full.pdf – свободный. – Загл. с экрана. – Яз. Рус. Дата обращения: 10.05.2018 г.

27. Hakvoort G. A practical thermal analysis course / G. Hakvoort, T.E. Hakvoort // Journal of Thermal Analysis. – 1997. – Vol. 49. – P. 1715-1723.

28. Вылков А.И. Учебно-методический комплекс дисциплины "Методы аттестации свойств ультра- и нанодисперсных и керамических материалов" [Электронный ресурс] / А.И. Вылков, Д.С. Цветков; Федер. агентство по образованию, Урал. гос. ун-т им. А. М. Горького, ИОНЦ "Нанотехнологии и перспективные материалы". – Электрон. дан. (7.8 Мб). – Екатеринбург, 2008.

29. Лиопо В.А. Рентгеновская дифрактометрия: Учеб. пособие / В.А. Лиопо, В.В. Война. – Гродно: ГрГУ, 2003. – 171 с.

30. Курзина И.А. Рентгенофазовый анализ нанопорошков: Методические указания к выполнению лабораторной работы по курсу «Отрасли nanoиндустрии. Области применения наноматериалов» для магистрантов, обучающихся по направлению 150600 «Материаловедение и технология новых материалов» / И.А. Курзина, А.Ю. Годымчук, А.А. Качаев. – Томск: Изд-во ТПУ, 2010. – 14 с.

31. Ковба Л.М. Рентгенофазовый анализ: издание 2е, дополненное и переработанное / Л.М. Ковба, В. К. Трунов. – М.: МГУ, 1976. – 232 с.

32. Кузнецова Г.А. Качественный рентгенофазовый анализ: методические указания / Г.А. Кузнецова. – Иркутск: Иркутский Гос. Ун-т, 2005. – 28 с.

33. АГО Планетарная мельница-активатор [Электронный ресурс] / ЗАО Новосибирский испытательный центр. – URL: <http://www.novic-mill.ru/ago2.php> – свободный. – Загл. с экрана. – Яз. Рус. Дата обращения: 19.02.2018 г.

34. Лаборатория (№ 29) физикохимии поверхности и ультрадисперсных порошковых материалов [Электронный ресурс] / Институт металлургии и материаловедения им А. А. Байкова РАН. – URL: <http://imet.ac.ru/lab29/equipment.html> – свободный. – Загл. с экрана. – Яз. Рус. Дата обращения: 25.02.2018 г.

35. Компактный автоматизированный прибор для измерения удельной поверхности по многоточечному методу БЭТ [Электронный ресурс] / ЗАО «МЕТА». – URL: <http://meta-sorbi.ru/products/sorbim/> – свободный. – Загл. с экрана. – Яз. Рус. Дата обращения: 18.05.2018 г.

36. Половнева С.И. Удельная поверхность активных углей в процессах десорбции и реактивации / С.И. Половнева, В.В. Ёлшин, А.А. Носенко // Фундаментальные исследования. – 2015. – № 2. – С. 1187-1193.

37. Теория полимолекулярной адсорбции (Теория БЭТ) [Электронный ресурс] / Проект "История развития коллоидной химии", РГПУ им А.И. Герцена. – URL: <https://sites.google.com/site/kolloidnaahimia/adsorbciia-svistat-vseh-na-poverhnost/teoria-polimolekularnoj-adsorbicii-teoria-bet> – свободный. – Загл. с экрана. – Яз. Рус. Дата обращения: 12.05.2018 г.

38. Бойко В.Ф. Сравнение результатов дифракционного и БЭТ анализов дисперсных систем пористых частиц / В.Ф. Бойко, Н.М. Власова // Огнеупоры и техническая керамика. – 2007. – № 4. – С. 41-44.

39. Нагорнов Ю.С. Способы исследования поверхности методами атомно-силовой и электронной микроскопии: Учебное пособие / Ю.С. Нагорнов, И.С. Ясников, М.Н. Тюрков. – Тольятти: ТГУ. – 2012. – 58 с.

40. Next Generation Tabletop Microscope TM3000 Offers Smaller Size and Ease-of-Use with Improved Functions [Электронный ресурс] / Hitachi. – URL: <https://www.hitachi-hightech.com/global/about/news/2010/nr20100129.html> – свободный. – Загл. с экрана. – Яз. Англ. Дата обращения: 18.05.2018 г.

41. TM 3000 [Электронный ресурс] / МИРЭА. – URL: <http://xn--80aajzhcnfck0a.xn--p1ai/PublicDocuments/1101454.pdf> – свободный. – Загл. с экрана. – Яз. Рус. Дата обращения: 18.05.2018 г.

42. SALD-BC Series [Электронный ресурс] / Shimadzu. – URL: <https://www.shimadzu.ru/sald-bc-series-1> – свободный. – Загл. с экрана. – Яз. Англ. Дата обращения: 18.05.2018 г.

43. Анализатор размеров частиц SALD-7101, лазерный, Shimadzu [Электронный ресурс] / ООО ПФ "ОПТИМУМ". – URL: <http://www.optimum->

lab.ru/product/analizator-razmerov-chastic-sald-7101-lazernyj-shimadzu/ –

свободный. – Загл. с экрана. – Яз. Рус. Дата обращения: 16.05.2018 г.

44. ARL™ X'TRA Powder Diffractometer [Электронный ресурс] / Thermo Fisher Scientific. – URL:

<http://www.thermofisher.com/order/catalog/product/IQLAAHGABLFABAMACU> –

свободный. – Загл. с экрана. – Яз. Англ. Дата обращения: 18.05.2018 г.

45. Рентгеновская дифрактометрия [Электронный ресурс] / Сервис PPT Онлайн. – URL: <https://ppt-online.org/342613> – свободный. – Загл. с экрана. – Яз. Рус. Дата обращения: 19.05.2018 г.

46. Дифракционный эксперимент: оборудование, пробоподготовка, условия съемки [Электронный ресурс]: Лаборатория Неорганической Кристаллохимии, Кафедра Неорганической Химии, Химический Факультет МГУ / Научно-образовательный центр по нанотехнологиям МГУ. – URL: <http://nano.msu.ru/files/materials/IV/autumn2010/expmethods/lecture05.pdf> –

свободный. – Загл. с экрана. – Яз. Рус. Дата обращения: 19.05.2018 г.

47. Синхронный термический анализ (Термогравиметрия и ДСК) [Электронный ресурс] / Netzsch. – URL: <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/ru/produkty-reshenija/sinkhronnyi-termicheskii-analiz/> – свободный. – Загл. с экрана. – Яз. Рус. Дата обращения: 19.05.2018 г.

48. Неудахина Н.А. Термогравиметрический контроль магнитных материалов / Н.А. Неудахина // Ресурсоэффективные системы в управлении и контроле: взгляд в будущее: сборник научных трудов III Международной конференции школьников, студентов, аспирантов, молодых ученых. – Томск: ТПУ – 2014 – Т. 1 – С. 166-178.

49. Дилатометрия (ДИЛ) [Электронный ресурс] / Netzsch. – URL: <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/ru/produkty-reshenija/dilatometrija/> – свободный. – Загл. с экрана. – Яз. Рус. Дата обращения: 19.05.2018 г.

50. Дилатометры серии DIL-402 фирмы Netzsch [Электронный ресурс] / Открытая онлайн библиотека для студентов и учеников. – URL:

<https://studlib.info/mehanika/376068-dilatometry-serii-dil-402-firmy-netzsch/> – свободный. – Загл. с экрана. – Яз. Рус. Дата обращения: 17.05.2018 г.

51. Ebrahimi-Kahrizsangi R. Mechanochemical effects on the molybdenite roasting kinetics / R. Ebrahimi-Kahrizsangi, M.H. Abbasi, A. Saidi // Chemical Engineering Journal. – Vol. 121. – P. 65–71.

52. Комаричев А.В. Композиционные инъекционные материалы с активированными системами твердения: дис. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук: 05.23.05 / А.В. Комаричев. – Липецк: ЛГТУ, 2017. – 169 с.

53. Particle Size Distribution [Электронный ресурс] / Innopharma Technology. – URL: <https://www.innopharmalabs.com/tech/applications-and-processes/particle-size-distribution> – свободный. – Загл. с экрана. – Яз. Англ. Дата обращения: 12.03.2018 г.

54. ГСО 10579-2015. Утвержденного типа стандартный образец гранулометрического состава порошкообразного материала (КМК-065) [Электронный ресурс] / ФГУП "ВНИИМС". – URL: <http://dp.vniims.ru/TSO/10579-2015.pdf> – свободный. – Загл. с экрана. – Яз. Англ. Дата обращения: 12.03.2018 г.

55. Определение удельной поверхности частиц [Электронный ресурс] / Компания «Актив-нано». – URL: http://www.active-nano.com/index.php?option=com_content&view=article&id=18&Itemid=22&lang=r – свободный. – Загл. с экрана. – Яз. Англ. Дата обращения: 10.03.2018 г.

Приложение А
(справочное)

Раздел № 3
Экспериментальные исследования

Студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
1БМ6А	Яруллина Анна Рафаэлевна		

Консультант ПНИЛ ЭДиП ИШФВП:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ведущий научный сотрудник	Лысенко Елена Николаевна	к.ф.-м.н.		

Консультант – лингвист отделения ОИЯ:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель	Демьяненко Наталия Владимировна			

3 Experimental studies

3.2 The study of microstructure by scanning electron microscopy

The microstructure of the powders was investigated by SEM using a scanning electron microscope TM-3000 from HITACHI (Japan) for initial reagents, mixtures of the initial reagents before and after mechanical activation for 60 minutes.

Figures 26-35 illustrate the microstructures of the investigated powders obtained by SEM.

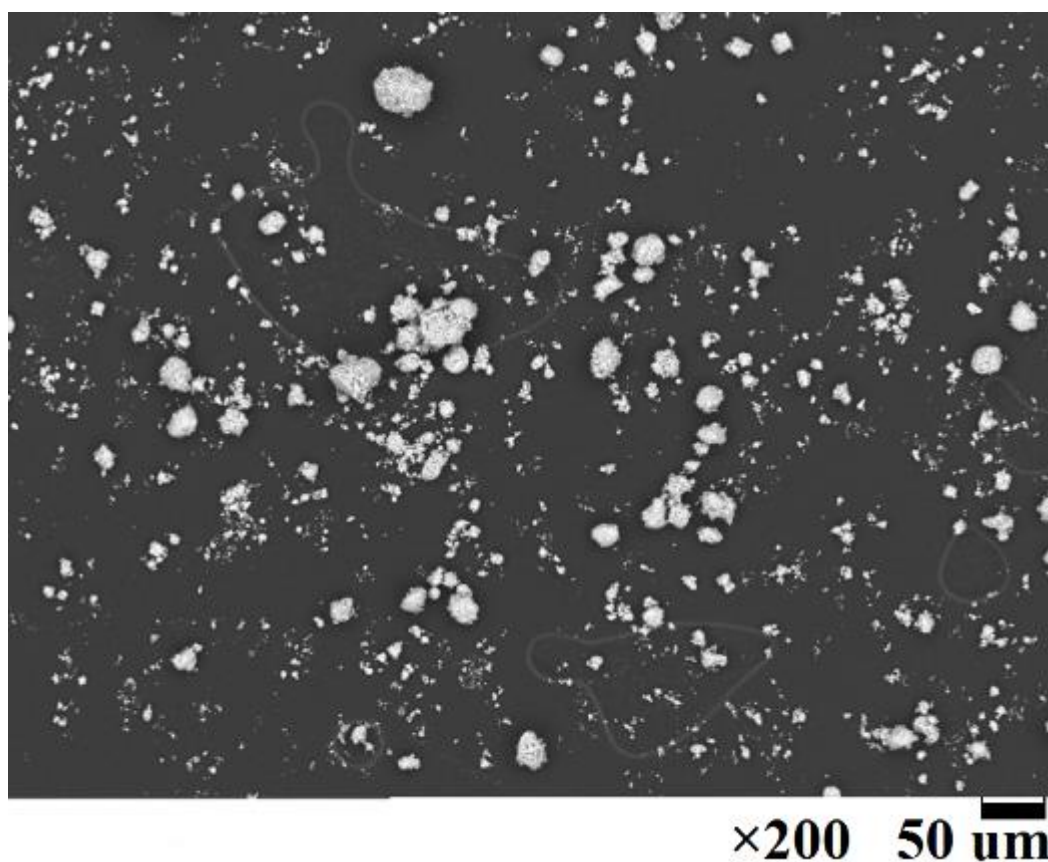


Figure 26 – Microstructure of particles Fe_2O_3

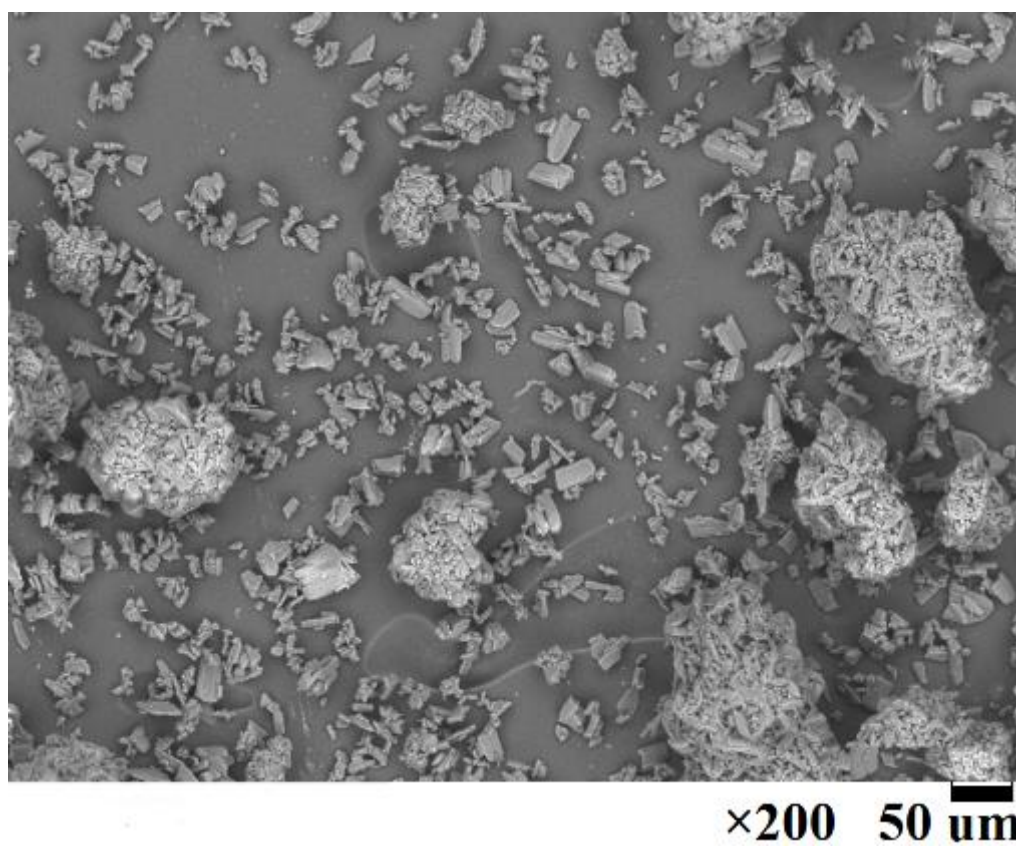


Figure 27 – Microstructure of particles Li_2CO_3

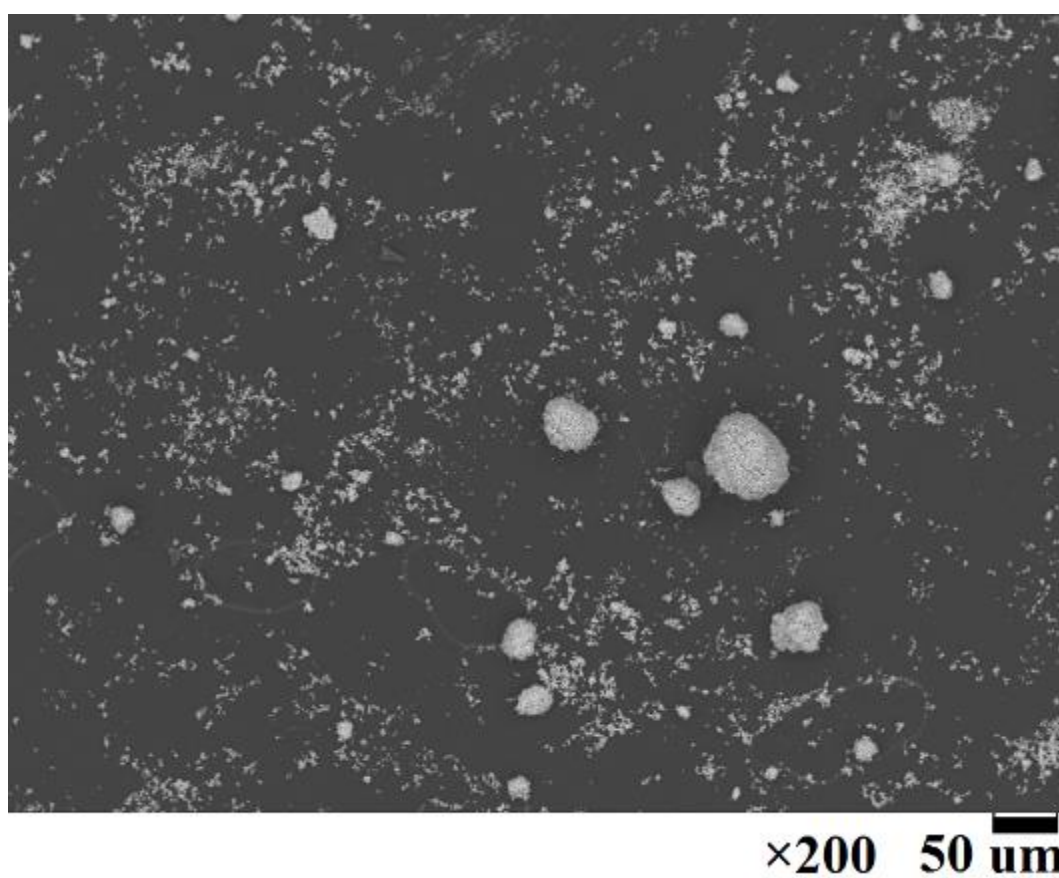


Figure 28 – Microstructure of particles ZnO

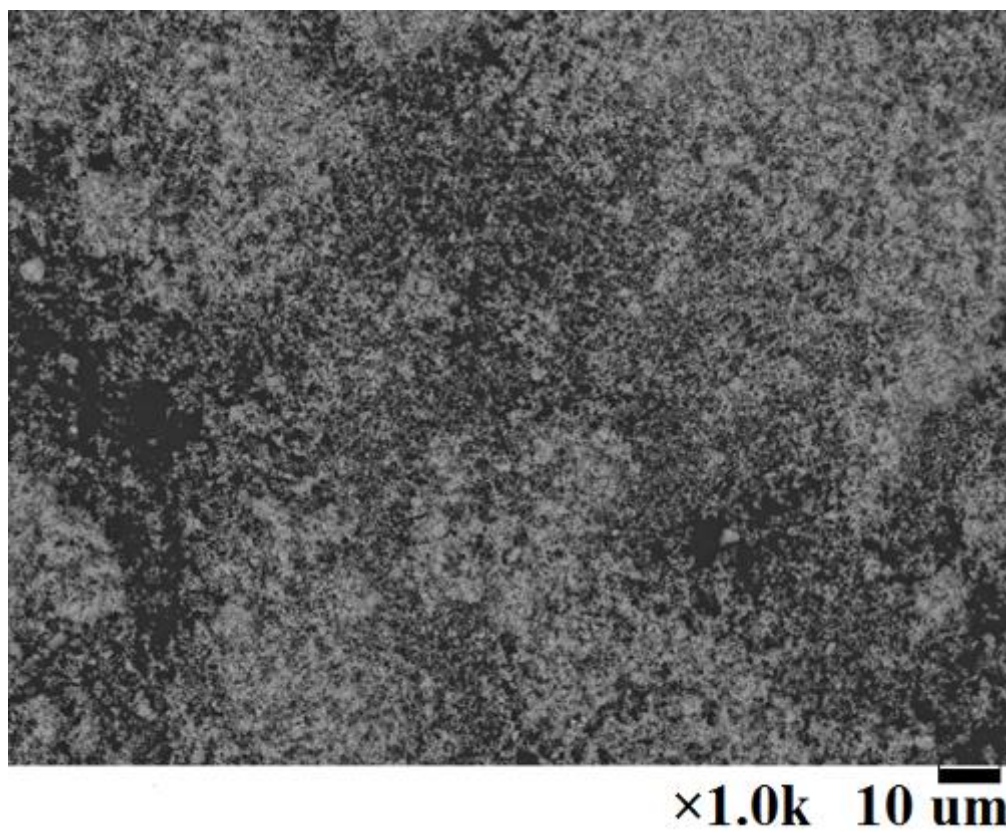


Figure 29 – Microstructure of particles TiO_2

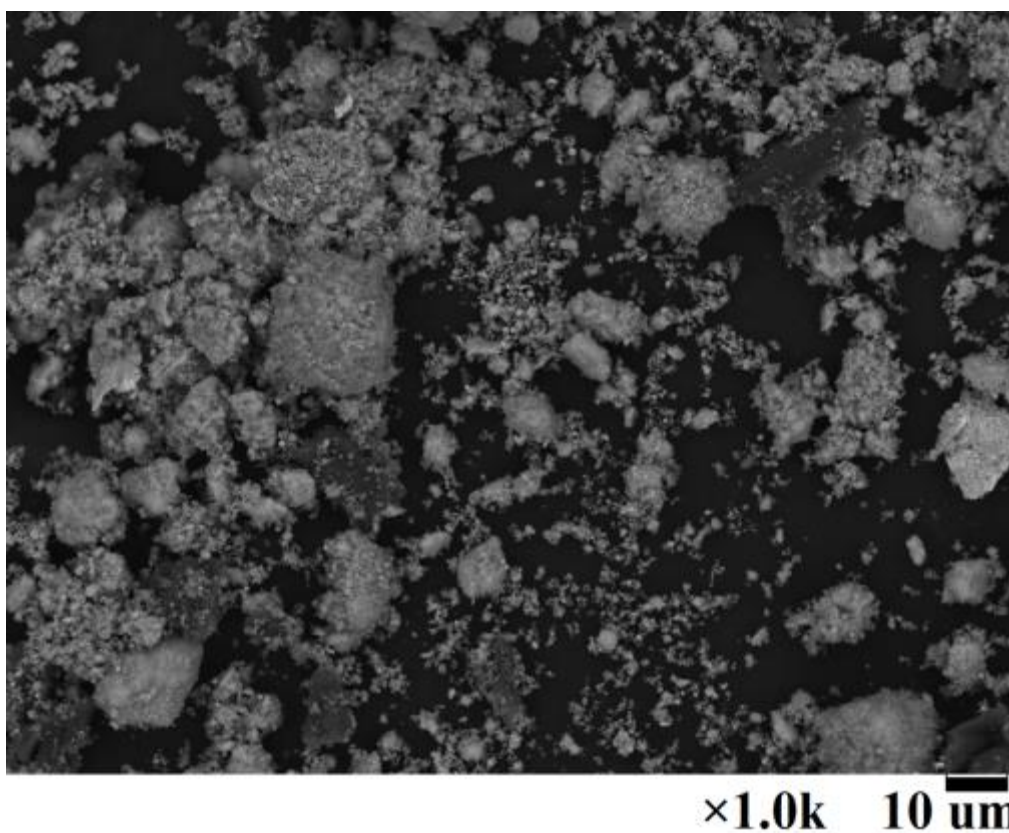


Figure 30 – Microstructure of particles of the initial mixture of Fe_2O_3 - TiO_2 - Li_2CO_3 before mechanical activation

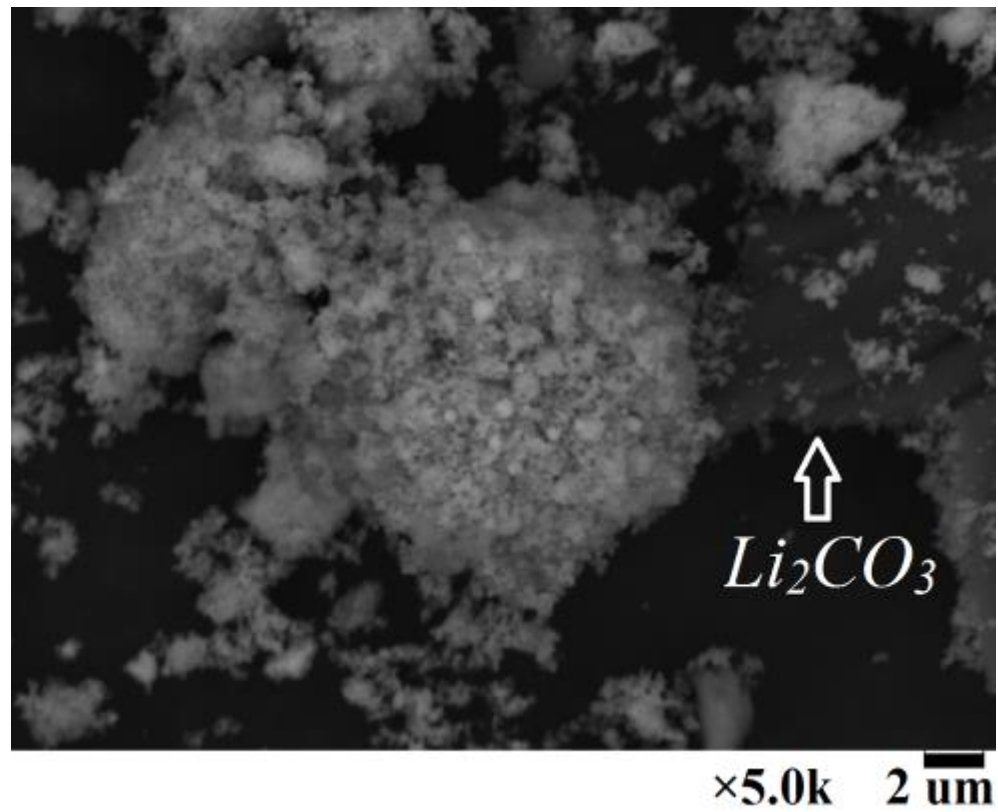


Figure 31 – Microstructure of the agglomerate of the initial mixture of Fe_2O_3 - TiO_2 - Li_2CO_3 before mechanical activation

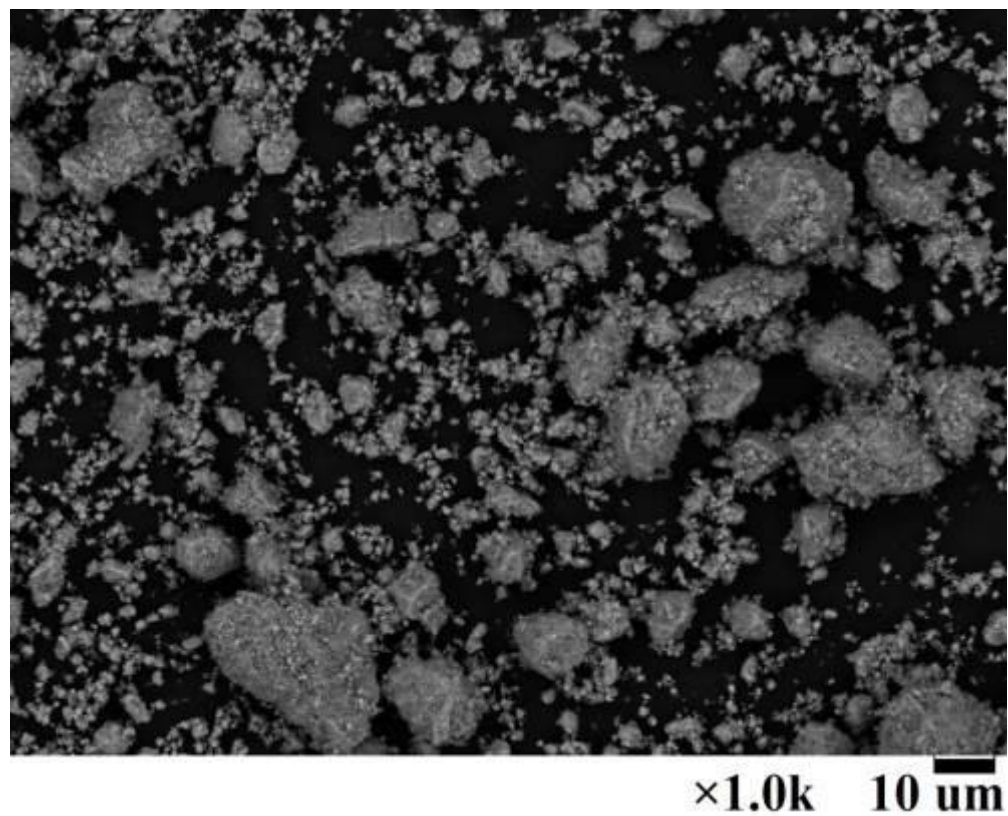


Figure 32 – Microstructure of particles of the initial mixture of Fe_2O_3 - TiO_2 - Li_2CO_3 after mechanical activation for 60 min

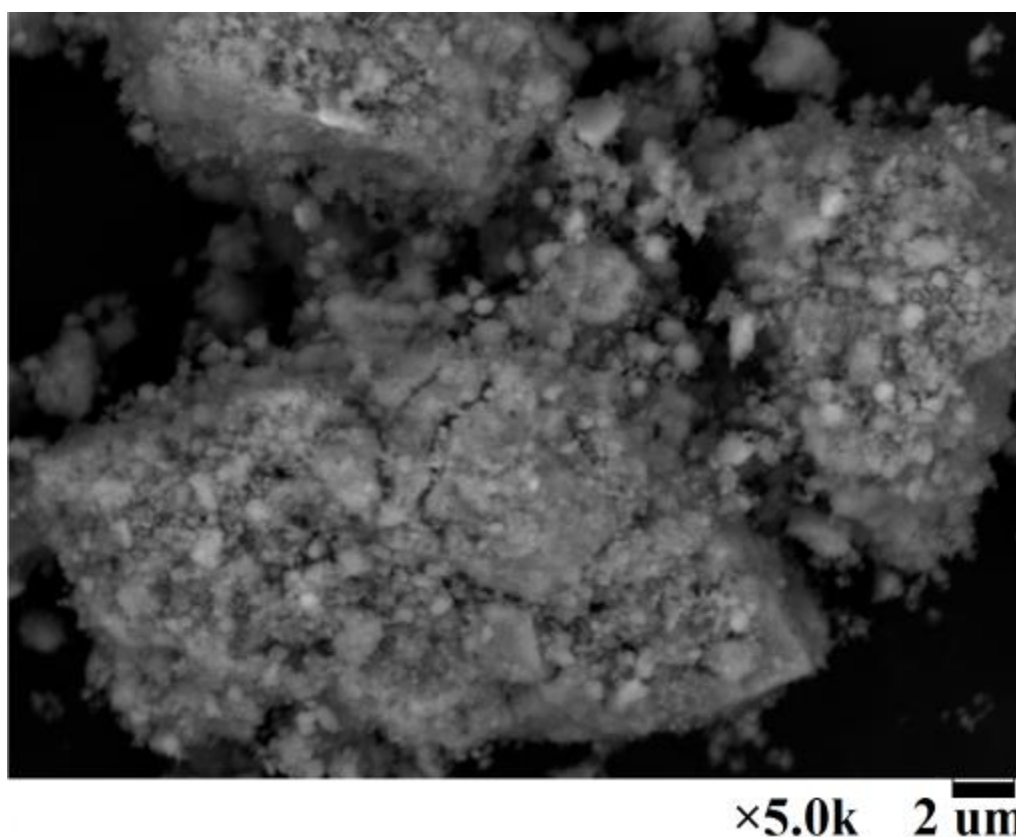


Figure 33 – Microstructure of the agglomerate of the initial mixture of Fe_2O_3 - TiO_2 - Li_2CO_3 after mechanical activation for 60 min

The above-stated microphotographs show that the investigated powders contain both individual particles and their agglomerates of arbitrary shape. Spontaneous aggregation of particles occurs due to the fact that the particles have a large excess of surface free energy [8, p. 4-14; 9, p. 803-805].

It was determined that the average size of the agglomerates of the initial mixture Fe_2O_3 - TiO_2 - Li_2CO_3 is approximately equal to 10 μm (fig. 30). It was also determined that the agglomerate of the initial mixture has a non-dense shape, since the particles included in its composition have clearly delineated boundaries (fig. 31). It was also noted that some unmilled particles of lithium carbonate were found in the initial mixture. One of these particles can be noted in figure 31 to the right of the agglomerate.

The figure 32 shows the microstructure of the initial mixture after mechanical activation for 60 min. It was determined that in this case the average size of agglomerates is approximately equal to 13 μm . It was also noted that the lithium

carbonate particles cannot be visually determined, as they were milled and evenly distributed throughout the batch as a result of mechanical activation. The figure 33 shows one of the agglomerates of the mechanoactivated mixture. If we consider the individual parts of the agglomerate, and not the entire, it can be seen that it has a denser shape in contrast to the agglomerate of the initial mixture. From the above it follows that diffusion between iron oxide and lithium carbonate occurs faster in the mechanoactivated mixture than in the initial mixture and this in turn leads to an increase in its reactivity.

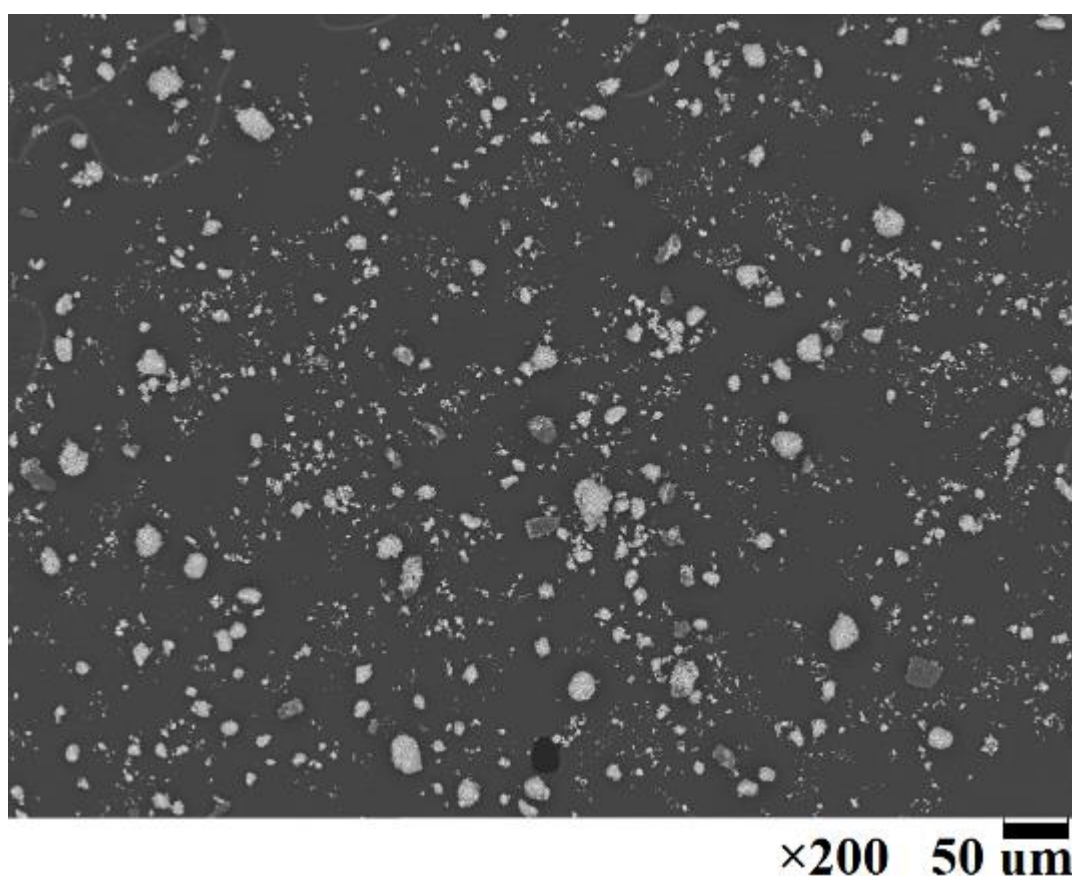


Figure 34 – Microstructure of particles of the initial mixture $Fe_2O_3-ZnO-Li_2CO_3$ before mechanical activation

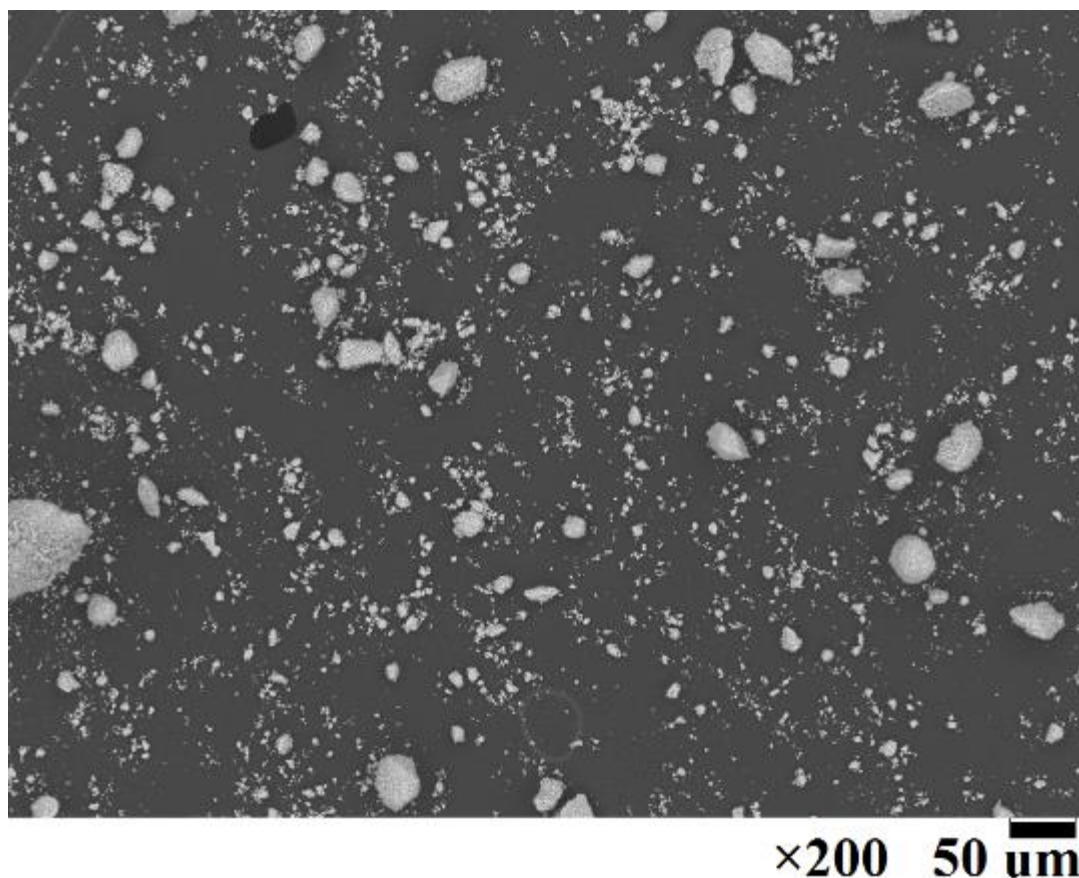


Figure 35 – Microstructure of particles of the initial mixture of Fe_2O_3 - ZnO - Li_2CO_3 after mechanical activation for 60 min

Similar conclusions can be drawn for the microstructure of the mixture Fe_2O_3 - ZnO - Li_2CO_3 , since iron oxide occupies 80% of the volume in both mixtures of the initial reagents of lithium-substituted ferrites.

According to the microphotographs shown in figures 34-35, the average size of agglomerates was estimated, which in the mixture before and after mechanical activation is approximately equal to 10 microns, while the agglomerates of the initial mixture, unlike the agglomerates of the mechanoactivated mixture, have the same non-dense shape as the agglomerates of the initial mixture Fe_2O_3 - TiO_2 - Li_2CO_3 . It is also possible to notice individual unmilled particles of lithium carbonate in the initial mixture of Fe_2O_3 - ZnO - Li_2CO_3 , as in the initial mixture of Fe_2O_3 - TiO_2 - Li_2CO_3 , unlike to the mechanically activated mixture. Since the agglomerates in the mechanically activated mixture are more denser and all the lithium carbonate particles are milled and evenly distributed throughout the batch as a result of the mechanical activation, it

can be stated that in this mixture the diffusion between the iron oxide and lithium carbonate is faster than in the initial mixture.

From all of the above it can be concluded that the mechanical activation of the mixture leads to an increase in its reactivity.

3.3 Investigation of the average particle size of the powder by laser diffraction and the Brunauer-Emmett-Teller method

Particle size and particle-size distribution (PSD) were measured by laser diffraction using the particle size analyzer SALD-7101 from SHIMADZU (Japan). The study was carried out for the initial reagents, as well as mixtures of the initial reagents before and after mechanical activation for 60 minutes.

Figures 36-43 show the particle size and their particle-size distribution of the investigated powders obtained by laser diffraction.

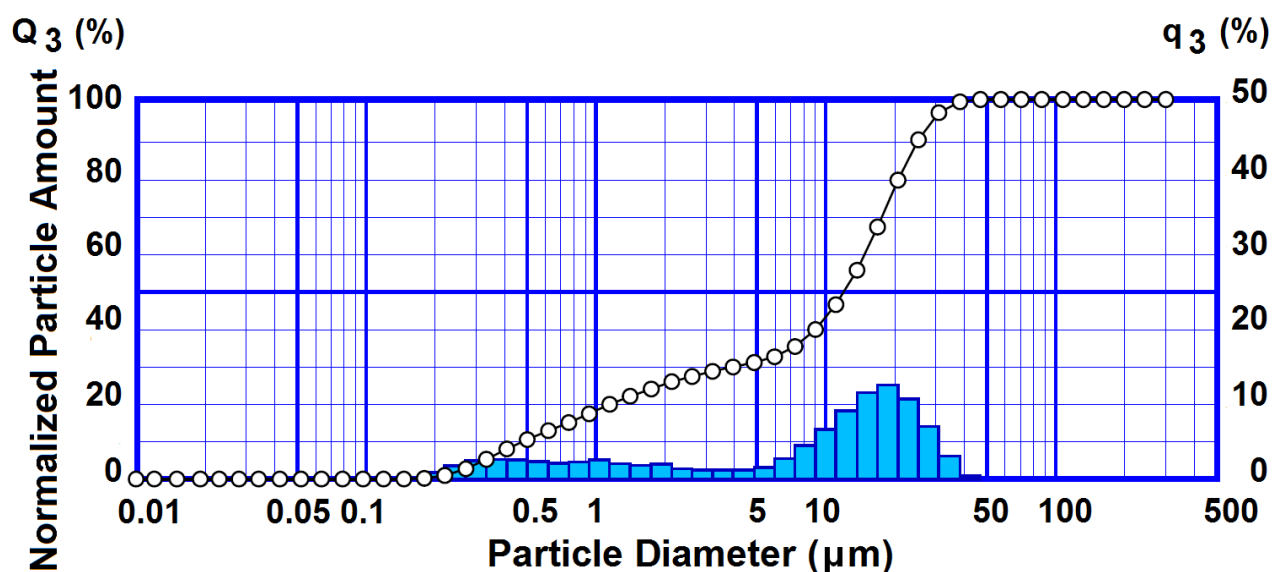


Figure 36 – Volumetric differential and integral particle distribution of Fe_2O_3 by sizes

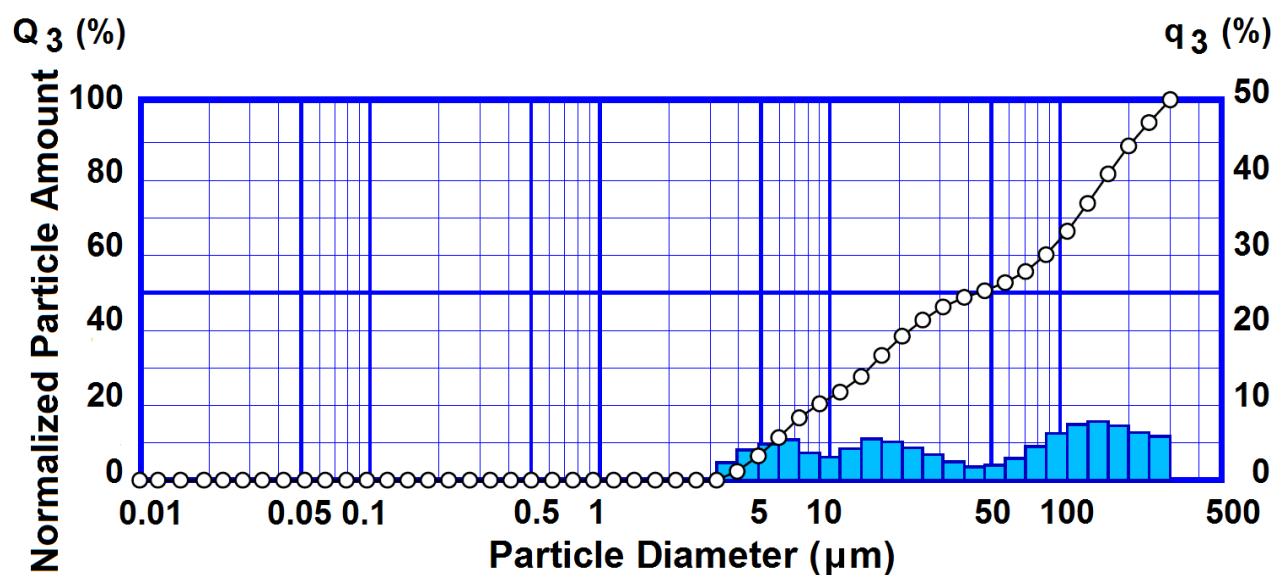


Figure 37 – Volumetric differential and integral particle distribution of Li_2CO_3 by sizes

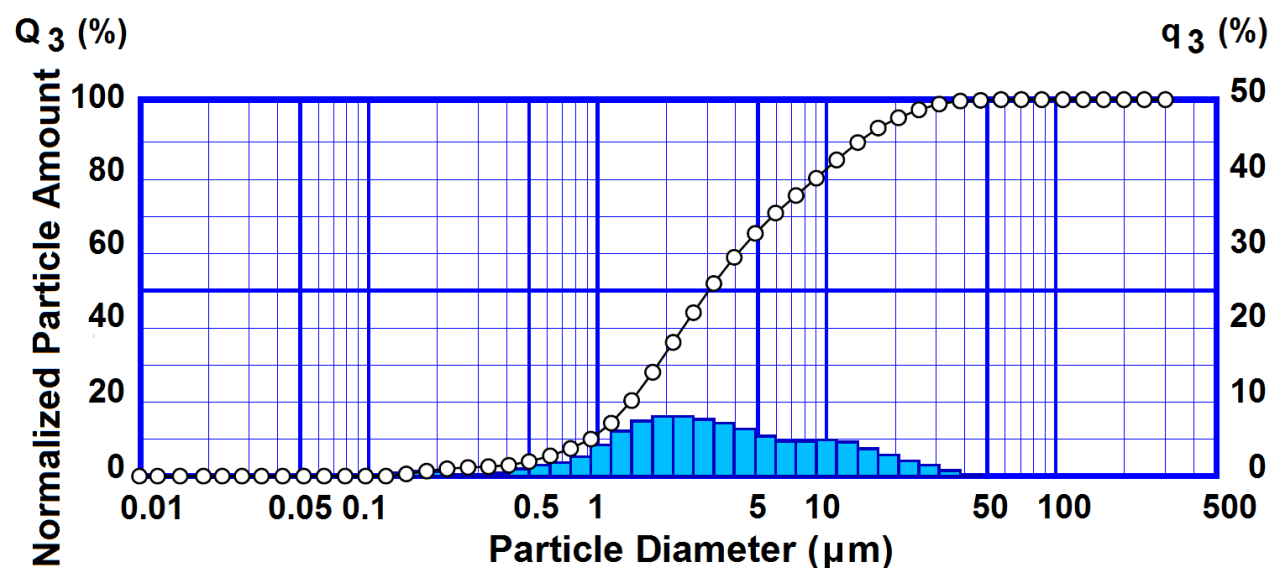


Figure 38 – Volumetric differential and integral particle distribution of ZnO by sizes

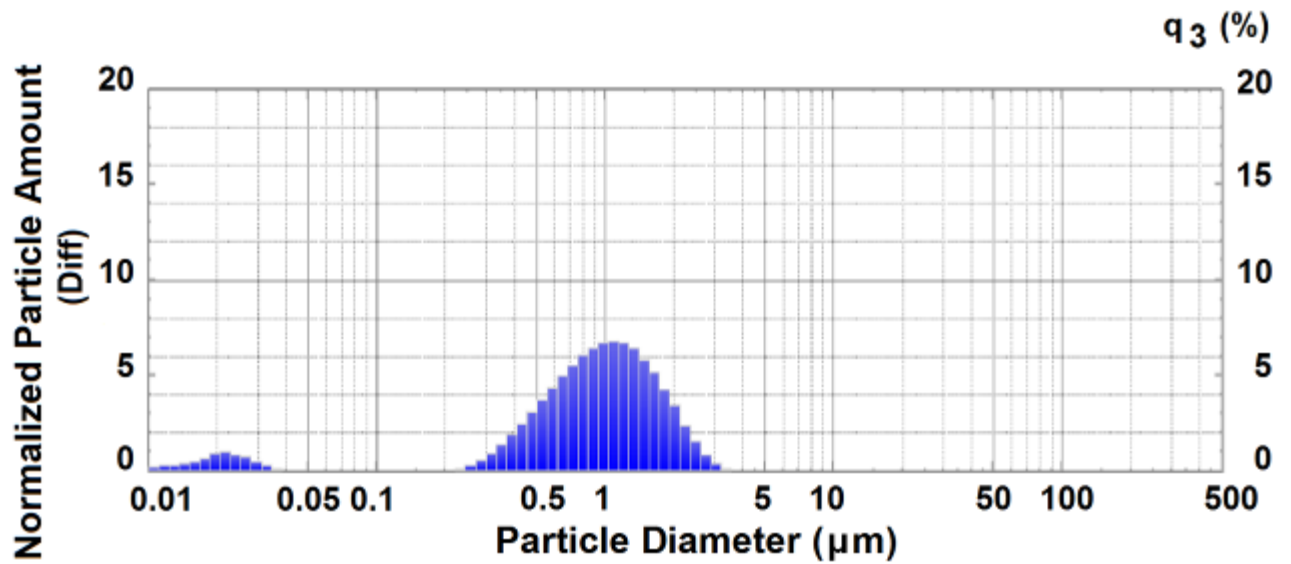


Figure 39 – Volumetric differential and integral particle distribution of TiO_2 by sizes

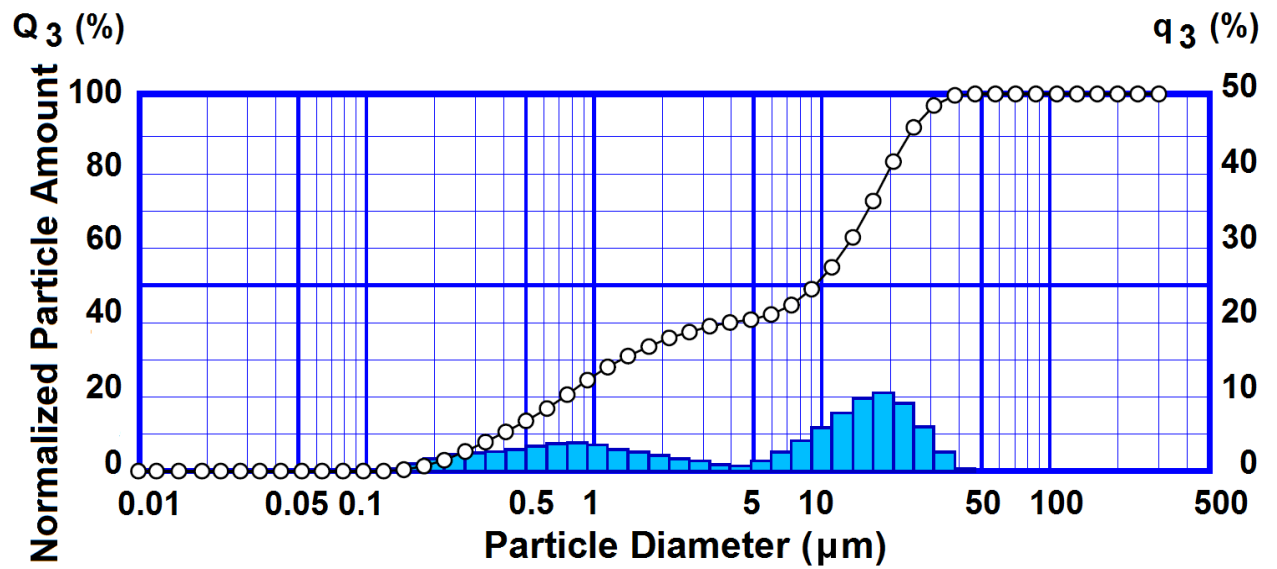


Figure 40 – Volumetric differential and integral particle distribution of the initial mixture of $Fe_2O_3-ZnO-Li_2CO_3$ before MA by sizes

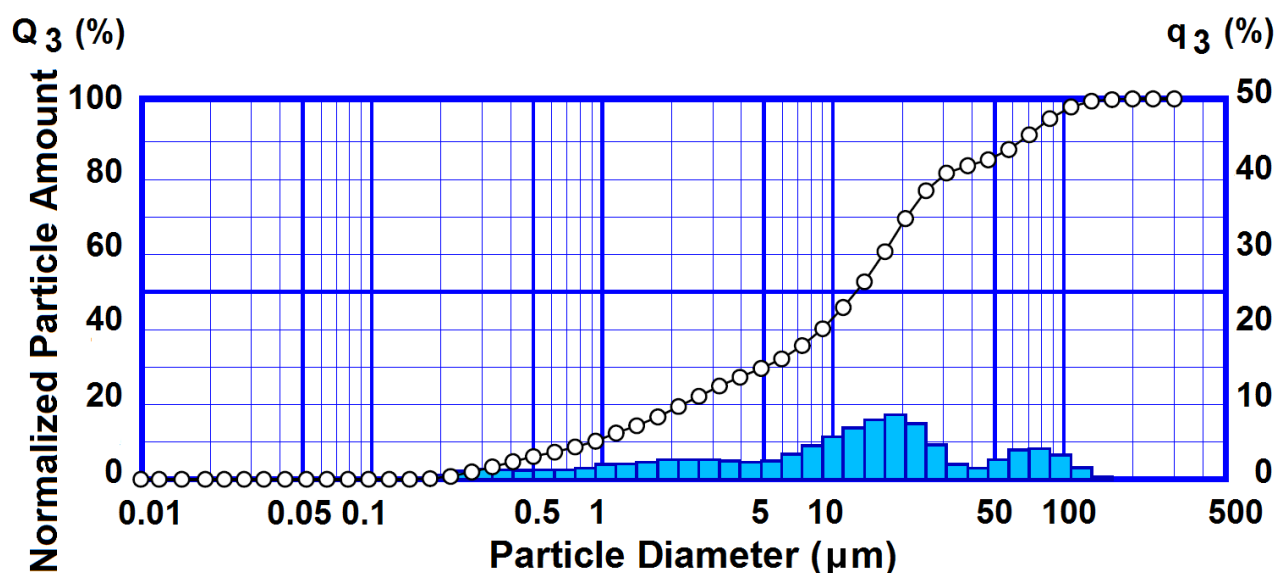


Figure 41 – Volumetric differential and integral particle distribution of the initial mixture of Fe_2O_3 - ZnO - Li_2CO_3 after MA (60 min) by sizes

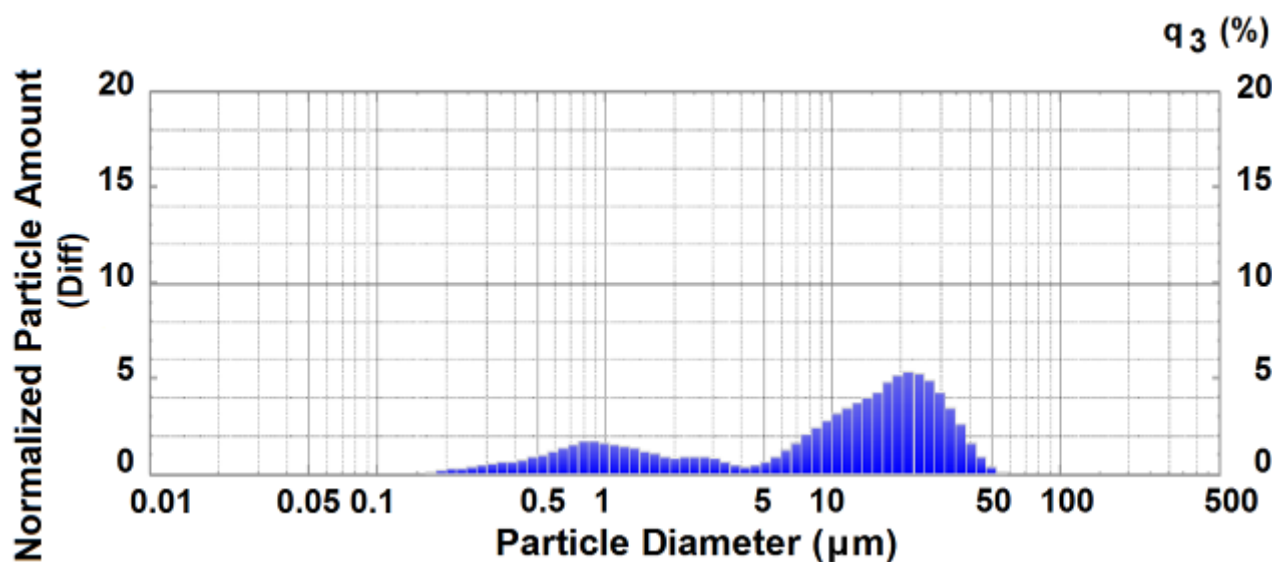


Figure 42 – Volumetric differential particle distribution of the initial mixture of Fe_2O_3 - TiO_2 - Li_2CO_3 before MA by sizes

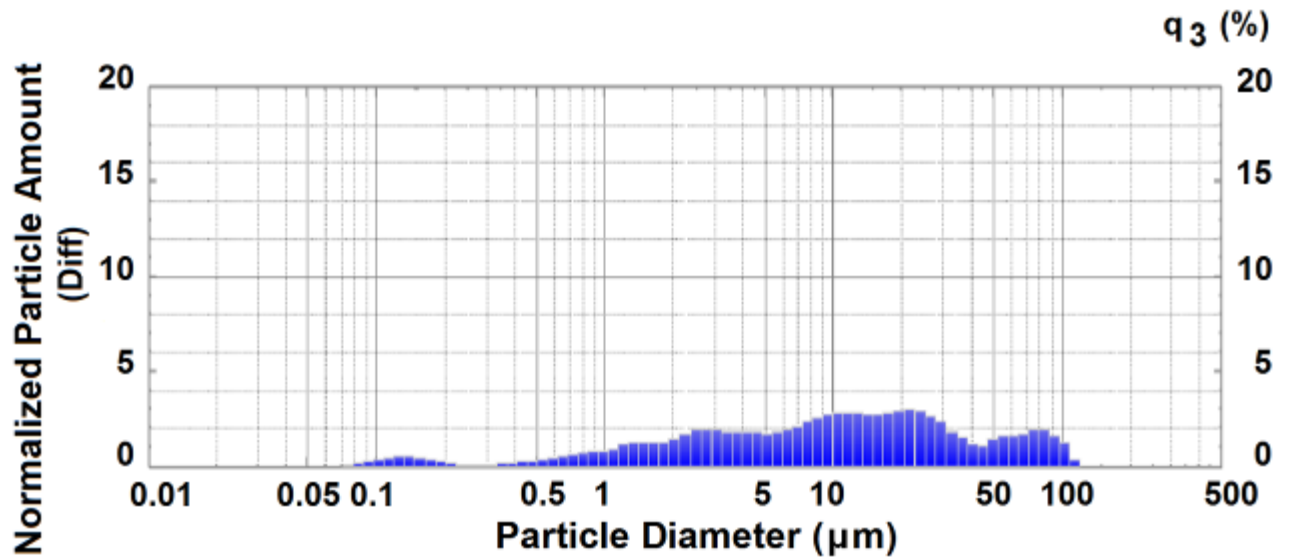


Figure 43 – Volume differential particle distribution of the initial mixture of Fe_2O_3 - TiO_2 - Li_2CO_3 after MA (60 min) by sizes

The differential distribution is presented in the form of a histogram, in which the column height corresponds to the volume fraction with particle size lying in a certain interval from d to $d+\Delta$. The integral distribution is a curve in which the particle size d is plotted along the abscissa axis, and the volume fraction of particles with a size smaller than d along the ordinate axis [52, p. 84].

D is the most widely used value to describe particle-size distributions. Calculating d values for particle-size distribution depends on simulating all particles as spheres, which is very convenient to use when most of the particles in the sample are relatively close in shape to the sphere, but can cause problems when equivalent diameters should be used for more arbitrary particles.

In the study of particles by laser diffraction, their average size is equal to the value of the diameter of the equivalent sphere. In other words, particles are modeled as spheres of equivalent volume or mass [53].

The main characteristics of particle-size distributions are presented in table 2.

Table 2 – The characteristics of particle-size distribution

Sample	D_{10} , μm	D_{50} , μm	D_{90} , μm
Fe_2O_3	0.48	12.12	25.60
Li_2CO_3	5.66	47.19	212.85
ZnO	0.93	3.11	14.59
TiO_2	0.35	0.95	1.88
Fe_2O_3 - ZnO - Li_2CO_3	0.39	9.56	24.62
MA (60 min) Fe_2O_3 - ZnO - Li_2CO_3	0.91	12.77	68.27
Fe_2O_3 - TiO_2 - Li_2CO_3	0.71	12.64	30.53
MA (60 min) Fe_2O_3 - TiO_2 - Li_2CO_3	0.99	10.11	60.59

Note. D_{10} , D_{50} and D_{90} are typically used to represent the midpoint and particle size range of a given sample.

D_{10} is the diameter that defines the boundary for which the integral value of the volume fraction of particles having a smaller diameter is 10%, μm .

D_{50} is the diameter that defines the boundary for which the integral value of the volume fraction of particles having a smaller diameter is 50% (average particle diameter), μm .

D_{90} is the diameter that defines the boundary for which the integral value of the volume fraction of particles having a smaller diameter is 90%, μm [54].

Based on figure 36, it was determined that the sizes of the iron oxide particles are characterized by a bimodal distribution with a wide blurred peak in the range of 0.2 to 5 μm and a narrower peak in the range of 5 to 40 μm . The average particle size of the iron oxide was 12.12 μm .

The particle-size distribution for lithium carbonate shown in figure 37 has three peaks whose total range is from 3 to 300 μm with an average particle size of 47.19 μm .

According to figure 38, it was determined that zinc oxide has a broad almost unimodal distribution in the range of 0.1 to 40 μm . The average particle size of the zinc oxide was 3.11 μm .

The particle-size distribution for titanium dioxide shown in figure 39 has two peaks, in other words, this distribution is bimodal. The first insignificant peak lies in

the range from 0.01 to 0.035 μm , and the second lies in the range from 0.25 to 3 μm . The average particle size of titanium dioxide was 0.95 μm .

Particle size distribution for both non-mechanically activated mixtures of the initial reagents (fig. 40, 42) is similar to the distribution for iron oxide due to the predominance of the latter in the mixtures.

The amount of fine particles in the mechanoactivated mixture of initial reagents $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Li}_2\text{CO}_3$ increases in the range from 0.5 to 5 μm , and in the mechanoactivated mixture of initial reagents $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Li}_2\text{CO}_3$ increases in the range from 1 to 5 μm . This is due to the fact that as a result of grinding steel balls crush large particles from 10 to 50 μm , turning them into smaller ones. However, there is an increase in coarse particles (fig. 41, 43) in the range from 50 to 100 μm , which is associated with the formation of agglomerates as a result of mechanical activation.

Then the specific surface area was measured by BET method for three samples for each composition. The obtained values were recorded in table 3.

Table 3 – Results of the BET study

Sample	Specific surface area S_{BET} , m ² /g	Average value of specific surface area $S_{A.V. BET}$, m ² /g	D , μm	Conditions of training samples
Fe_2O_3	8.74 8.71 8.72	8.72	0.1313	The training was conducted by heating the sample in a stream of a gas mixture (helium + nitrogen) at 120 °C for 30 minutes
Li_2CO_3	1.58 1.49 1.53	1.53	1.8586	
ZnO	4.86 5.07 4.94	4,96	0.2156	
TiO_2	7.008 7.461 7.511	7.327	0.1936	
not MA Fe_2O_3 - ZnO - Li_2CO_3	8.31 8.38 8.26	8.32	0.1506	
MA (60 min) Fe_2O_3 - ZnO - Li_2CO_3	24.82 24.87 24.78	24.82	0.0505	
not MA Fe_2O_3 - TiO_2 - Li_2CO_3	5.532 5.731 5.876	5.713	0.2355	
MA (60 min) Fe_2O_3 - TiO_2 - Li_2CO_3	5.653 6.010 6.256	5.973	0.2252	

The average particle size was determined using the equation [55]:

$$D = \frac{6}{\rho \cdot S_{A.V. BET}}, \quad (8)$$

where ρ – sample density (Fe_2O_3 – 5.242 g/cm³, Li_2CO_3 – 2.11 g/cm³, ZnO – 5.61 g/cm³, TiO_2 – 4.23 g/cm³);

$S_{A.V. BET}$ – average value of specific surface area.

In order to determine the density of powders of lithium-substituted ferrites used the following formula:

$$\rho_{mixture\ of\ initial\ reagents} = \frac{m_{mixture\ of\ initial\ reagents}}{\frac{m_{r1}}{\rho_{r1}} + \frac{m_{r2}}{\rho_{r2}} + \frac{m_{r3}}{\rho_{r3}}}. \quad (9)$$

The density of the mixture of initial reagents Fe_2O_3 - ZnO - Li_2CO_3 was equal to 4.79 g/cm³, and the density of the mixture of initial reagents Fe_2O_3 - TiO_2 - Li_2CO_3 – 4.46 g/cm³.

The calculated values using the formula (8) were entered in table 3.

According to the data presented in table 3, it can be seen that the specific surface area increases after mechanical activation, which is due to an increase in the defectiveness of particles and a decrease in their size. From the calculated data, it can be seen that the average particle size of the initial mixtures decreases after mechanical activation. From the above it can be concluded that with increasing time of mechanoactivation dispersion of the reaction mixture increases.